

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALÉCIO JUNIOR MATTANA

ESTUDOS DE CALES HIDRATADAS DE MERCADO - CARACTERIZAÇÃO
QUÍMICA, FÍSICA E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA PASTA

CURITIBA

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE CONSTRUÇÃO
CIVIL - PPGECC

ALÉCIO JUNIOR MATTANA

ESTUDOS DE CALES HIDRATADAS DE MERCADO – CARACTERIZAÇÃO
QUÍMICA, FÍSICA E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA PASTA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia da Construção Civil da Universidade Federal do Paraná para obtenção do título de Mestre em Engenharia da Construção Civil com Área de Concentração em Materiais e Estruturas.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marienne do Rocio de Mello Maron da Costa.

Co-orientador: Prof^o Dr. Rafael Giuliano Pileggi.

CURITIBA

2013

M435e

Mattana, Alécio Junior

Estudos de cales hidratadas de mercado : caracterização química, física e comportamento reológico da pasta / Alécio Junior Mattana. – Curitiba, 2013.

146f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia da Construção Civil, 2013.

Orientadora: Marienne do Rocio de Mello Maron da Costa -- Co-orientador: Rafael Giuliano Pileggi.

Bibliografia: p. 124-133.

1. Cal. 2. Reologia I. Universidade Federal do Paraná. II. Costa, Marienne do Rocio de Mello Maron da. III. Pileggi, Rafael Giuliano. IV. Título.

CDD: 531.1134

TERMO DE APROVAÇÃO

ALÉCIO JUNIOR MATTANA

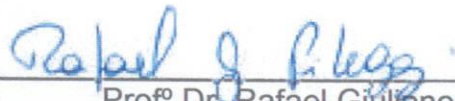
ESTUDOS DE CALES HIDRATADAS DE MERCADO – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA PASTA

Dissertação aprovada como requisito para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil - PPGECC, área de concentração em Materiais e Estruturas, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná - UFPR, pela seguinte banca examinadora:

BANCA EXAMINADORA:



Prof.ª. Dr.ª. Marienne do Rocio de Mello Maron da Costa
Universidade Federal do Paraná
(Orientadora)



Prof.º Dr. Rafael Giuliano Pileggi
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
(Co-orientador)



Prof. Dr. Marcelo H.F. Medeiros
Universidade Federal do Paraná
(Examinador)



Prof.ª. Dr.ª. Juliana Machado Casali
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(Examinador)

Curitiba, 03 de maio de 2013

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos” (Isaac Newton)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida.

À minha família, pelo apoio incondicional e compreensão durante toda essa jornada.

À minha orientadora, Professora Doutora Marienne do Rocio de Mello Maron da Costa, pela orientação, pelos conhecimentos transmitidos, pelo apoio, confiança e pela amizade, que foram fundamentais para a conclusão desse trabalho.

Aos meus colegas de mestrado da sala 28 que contribuíram para um bom ambiente de trabalho, em especial ao colega de profissão, professor Eduardo Pereira, pelo conhecimento compartilhado e pelo auxílio na formatação desse trabalho.

Às colegas de conhecimento Cibele Maggioni Martins e Débora Harmel que contribuíram com muito préstimo na execução de ensaios e na interpretação de resultados. À colega Amanda Pivatto e ao técnico de laboratório Ricardo Cesar Volert pelo auxílio e contribuição na execução dos ensaios.

Aos professores colegas do Instituto Federal do Paraná, pelo entendimento para a disponibilização de tempo para execução desse trabalho.

Ao professor Marcelo Medeiros, que contribuiu muito com seu tempo em conversas, conselhos e conhecimento.

Aos amigos que contribuíram de alguma forma para que esse trabalho se realizasse, em especial ao engenheiro Alexsandro Reichert pelo apoio em compreender a dificuldade de tempo que o mestrado causa. Tanto entendeu que decidiu fazer o seu mestrado.

A Argafácil do Brasil Argamassa LTDA que entendeu a importância desse trabalho e contribuiu com sua realização.

E muito, muito especial à minha namorada/noiva/esposa, Fernanda Alice Vivan Cardoso MATTANA, pelo amor, carinho e compreensão, por ter

carregado a preparação do casamento nas costas, aos cafés tão necessários, pela ajuda e força nos momentos de aflição, enfim, pelo apoio incondicional e por fazer parte da minha vida.

A todos que de alguma forma contribuíram para realização desse trabalho.

RESUMO

A cal hidratada é um produto tradicionalmente utilizado na construção civil, sendo reconhecido principalmente por melhorar a trabalhabilidade de argamassas de assentamento e revestimento. No entanto, podem ser encontrados diferentes tipos de cales no mercado. As variações ocorrem devido ao tipo de rocha que origina o produto e ao processo de produção, originando cales com características químicas e físicas distintas. Desta forma, o objetivo desse trabalho é verificar as características físicas e químicas de cales hidratadas de mercado por diferentes técnicas de caracterização e avaliar seu comportamento reológico em pasta, visando seu emprego em argamassas de revestimento. Foram selecionadas quinze amostras, comercializadas como CH-I e CH-III. Para a caracterização química e física, além de ensaios recomendados por norma brasileira, técnicas mais atuais de caracterização foram aplicadas, tais como Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, Análise Termogravimétrica, Difractometria de Raios-X, Granulometria a Laser e Área Específica por BET. Para verificar o perfil reológico das pastas de cal foi empregado o ensaio Squeeze Flow para a cal hidratada em pasta. Verificou-se que os ensaios de caracterização química realizados a partir de técnicas complementares apresentaram boa correlação com o ensaio tradicional indicado na norma brasileira NBR 7175, principalmente em relação ao teor de óxido totais de cálcio e magnésio. No que se refere às características físicas, o perfil granulométrico e a área específica se diferenciaram sobremaneira e, portanto, devem ser considerados na caracterização completa das cales. Em relação ao comportamento reológico, observou-se que o Squeeze Flow é uma ferramenta adequada para caracterizar de maneira eficiente a pasta de cal hidratada. O comportamento reológico se distinguiu, principalmente, devido às diferenças ao teor de óxido de cálcio e magnésio e da área superficial apresentados pelas cales avaliadas.

Palavras chaves: cal hidratada, caracterização, pasta de cal, reologia.

ABSTRACT

The hydrated lime is a product traditionally used in construction and is recognized mainly by improving the workability of cement mortar coat. However, they may be different limes found on the market. The variations are due to the type of rock which gives the product and the production process, causing limes with different chemical and physical characteristics. Thus, the aim of this study is to evaluate the physical and chemical characteristics of hydrated limes of the market by different characterization techniques and evaluate the rheological behavior of these limes paste, aiming its use in mortar coating. Fifteen samples of limes, marketed as CH-I e CH-III were selected. For chemical and physical characterization, besides recommended by Brazilian standard tests, most current characterization techniques were applied, such as Fluorescence Spectrometry X-rays, Thermogravimetric analysis, X-ray Diffraction, Laser Particle Size and Specific Surface area by BET .. To check the rheological profile of the lime paste was used the Squeeze Flow test for hydrated lime in paste. It was found that the chemical characterization tests conducted from complementary techniques showed good correlation with the traditional test as indicated in the Brazilian standard NBR 7175, especially in relation to the total content of calcium oxide and magnesium. As regards the physical characteristics, particle size, the specific area and granulometric profile differed greatly, and thus should be considered in complete characterization of the limes. Regarding the rheological behavior, it was observed that the Squeeze Flow is an appropriate tool to characterize efficiently the hydrated lime paste. The rheological behavior of limes distinguished primarily due to differences of the proportion of calcium and magnesium oxide and the surface area presented by the evaluated limes.

Keywords: hydrated lime, characterization, lime paste, rheology.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Localização das reservas de calcários e dolomitos no Brasil (adaptado de GUIMARÃES, 2002).....	16
Figura 2 – Hipótese de comportamento da relação entre desempenho e vida útil (adaptado de JOHN, 2003).	18
Figura 3 – Etapas do processo de fabricação da cal.	24
Figura 4 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com amplitude 10.000 vezes . a) calcário; b) calcário dolomítico. (CRNKOVIC <i>et al</i> , 2004).....	27
Figura 5 – Influência da temperatura de calcinação na qualidade da cal virgem (PAIVA <i>et al.</i> , 2007).....	29
Figura 6 – Forno de cal. (a) visão geral do forno, (b) parte superior do forno, (c) parte inferior do forno	30
Figura 7 – Micrografia de cal hidratada em pó (BRIZOLA, 2007).....	32
Figura 8 – Imagens de MEV de hidróxido de cálcio puro (a) e hidróxido de magnésio puro (b) (SÉBAIBI <i>et al</i> , 2004).	32
Figura 9 – Representação da microestrutura de argamassas colantes (COSTA, 2006)	37
Figura 10 – Comportamento da tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento (HUNTER, 2001; BAUER, 2005).	38
Figura 11 – Esforços sobre a argamassa de revestimento externo (JOHN, 2003).	42
Figura 12 – Arranjo básico de um difratograma de raios X (GEMELLI, 2001).	49
Figura 13 – Difratograma de cal hidratada.....	50
Figura 14 – Perfil da curva Termogravimétrica ou curva TG. (CINCOTTO, 2012).....	51
Figura 15 – Perfil da curva DTG com a correspondente curva TG. (CINCOTTO, 2012)	52
Figura 16 – Curva TG/DTG da cal CH-I (QUARCIONI, 2008).....	52
Figura 17 – Curva TG/DTG da cal CH-III (QUARCIONI, 2008).....	53
Figura 18 – Distribuição discreta da granulometria a laser do cimento, cal CH-I, cal CH-III e a fração filler da cal CH-III (QUARCIONI, 2008).	55
Figura 19 – Esquematização do ensaio Squeeze Flow.	57
Figura 20 – Prensa universal para execução do ensaio Squeeze Flow.	57
Figura 21 – Perfil típico da curva obtida no ensaio Squeeze Flow (CARDOSO <i>et. al</i> ; 2005).	58
Figura 22 – Fases do planejamento experimental.....	62
Figura 23 – Bambonas utilizadas para armazenamento das amostras de cal.	66
Figura 24 – Detalhe dos sacos plásticos utilizados para armazenamento das amostras de cal.	66
Figura 25 – Esquema para avaliação dos resultados obtidos por análise química NBR 6473 e pelos ensaios complementares.	68
Figura 26 – Equipamento Philips, modelo PW 2400, utilizado para execução do ensaio de fluorescência de Raios-X. (LAMIR – UFPR)	69
Figura 27 – Pastilha prensada de cal utilizada no ensaio de FRX.	69

Figura 28 – Equipamento de Termogravimetria.....	71
Figura 29 – Difratorômetro de raios-X, modelo Empyrean da marca PANalytical (LAMIR – UFPR).	72
Figura 30 – Porosímetro utilizado no ensaio de área específica BET (LACTEC-UFPR).....	76
Figura 31 – Configuração do ensaio de massa unitária da cal.	77
Figura 32 – Frasco de Le Chatelier utilizado no ensaio de massa específica da cal.	78
Figura 33 – Molde adotado para a pasta de cal no ensaio Squeeze Flow.	80
Figura 34 – Detalhe dos punções móveis do ensaio Squeeze Flow. Em (a) com o punção de 4” sem restrição do movimento e em (b) com punção de 1” e molde restritivo.	80
Figura 35 – Argamassadeira para mistura das pastas.	81
Figura 36 – Aparelho de Vicat para determinação da pasta de consistência normal.....	82
Figura 37 – Resultados dos teores de perda ao fogo e de CO ₂ obtidos com o ensaio da NBR 6473.	85
Figura 38 – Correlação entre os resultados de perda ao fogo e teor de CO ₂	86
Figura 39 – Resultados dos teores de resíduo insolúvel (RI) acrescidos de sílica (SiO ₂) obtidos com o ensaio da NBR 6473.	87
Figura 40 – Resultados dos teores de óxidos totais (CaO e MgO) obtidos com o ensaio da NBR 6473.	88
Figura 41 – Resultados da relação entre os resultados de perda ao fogo via FRX (1) e via Análise química tradicional (2) considerando resultados espúrios (a) e desconsiderando resultados espúrios (b).	93
Figura 42 – Resultados de correlação do óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) entre o FRX (1) e pela análise química tradicional (2).	94
Figura 43 – Curva TG/DTG da cal dolomítica (D8).	95
Figura 44 – Curva TG/DTG da cal cálcica (C1).	95
Figura 45 – Resultados de CO ₂ por DTG e por análise química.	97
Figura 46 – Correlação de resultados de CO ₂ por DTG e por análise química.....	98
Figura 47 – Resultados de DRX.....	99
Figura 48 – Curvas granulométricas das cales obtidas por Granulometria a Laser para o grupo D (a) e grupos CD, CM e C (b).	102
Figura 49 – Resultado de área específica BET das cales.	105
Figura 50 – Resultados de massa unitária das cales analisadas.	107
Figura 51 – Resultados de massa específica das cales analisadas.....	107
Figura 52 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com teor água/cal = 0,6; (a) velocidade de 0,1 mm/s para punção de 1” ;(b) velocidade de 0,1 mm/s para punção de 4”.	110
Figura 53 – Resultado do ensaio Squeeze Flow para pasta com teor água/cal 0,5 (a) e 0,6 (b), velocidade 0,1mm/s e punção de 1”	112
Figura 54 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,5 (a) e 0,6 (b), velocidade 0,1mm/s e punção de 1” com escala de carga reduzida.	113
Figura 55 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,5 (a) e 0,6 (b), velocidade 3mm/s e punção de 1”	115
Figura 56 – Resultado do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,5 (a) e 0,6 (b), velocidade 3mm/s e punção de 1” com escala de carga reduzida.	116

Figura 57 – Resultado do ensaio Squeeze Flow para pasta de consistência normal, taxa de cisalhamento de 0,1mm/s (a) e 3 mm/s (b) e punção de 1".	118
Figura 58 – Resultado do ensaio Squeeze Flow para pasta de consistência normal, velocidade 0,1mm/s (a) e 3 mm/s (b) punção de 1" com escala de carga reduzida.	119
Figura 59 – Curva TG/DTG da cal D1.	139
Figura 60 – Curva TG/DTG da cal D2.	139
Figura 61 – Curva TG/DTG da cal D6.	139
Figura 62 – Curva TG/DTG da cal D7.	140
Figura 63 – Curva TG/DTG da cal D8.	140
Figura 64 – Curva TG/DTG da cal D9.	140
Figura 65 – Curva TG/DTG da cal CD1.	141
Figura 66 – Curva TG/DTG da cal CM1.	141
Figura 67 – Curva TG/DTG da cal C1.	141
Figura 68 – Curva TG/DTG da cal C2.	142
Figura 69 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,4, velocidade 0,1mm/s e punção de 1".	144
Figura 70 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,4, velocidade 3mm/s e punção de 1".	144
Figura 71 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,7, velocidade 0,1mm/s e punção de 1".	145
Figura 72 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,7, velocidade 3mm/s e punção de 1".	145
Figura 73 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,8, velocidade 0,1mm/s e punção de 1".	146
Figura 74 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,8, velocidade 3mm/s e punção de 1".	146

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de calcário e dolomito (GUIMARÃES, 2002).....	15
Tabela 2: Dados de volume de produção de cal dos países indicados como maiores produtores mundiais de Cal (10^3t) (MME, 2012).....	21
Tabela 3: Propriedades físicas de minérios carbonatados.	26
Tabela 4: Lista de normas aplicadas para cal hidratada na construção civil.....	45
Tabela 5: Espécies químicas determinadas para os constituintes das cales, a partir das perdas de massa (Δm) das curvas DTG. (CINCOTTO, 2012).....	54
Tabela 6: Relação de Laboratórios parceiros nessa pesquisa e os referidos ensaios realizados.....	63
Tabela 7: Relação das amostras de cal hidratada.....	65
Tabela 8: Análise química segundo a ABNT NBR 6473 (2003)	83
Tabela 9: Nomenclatura adotada para as cales com base nos teores efetivos de CaO e MgO.	84
Tabela 10: Nova configuração de nomenclatura determinada a partir da análise química pela ABNT NBR 6473 (2003)	84
Tabela 11: Parâmetros especificados para cal.	89
Tabela 12: Teor de óxido não hidratado.	90
Tabela 13: Resultados da análise química segundo a norma NBR 6473.	90
Tabela 14: Resultados de FRX e Perda ao fogo.	92
Tabela 15: Comparação de resultados entre de Perda ao fogo e teor de CaO e MgO entre o ensaio FRX (1) e pela análise química tradicional (2).	92
Tabela 16: Espécies químicas calculadas para os constituintes das cales, a partir das perdas de massa (Δm) das curvas DTG.	96
Tabela 17: Teores de CO_2 determinados por DTG e por análise química segundo a NBR 6473	97
Tabela 18: Legenda para a interpretação dos gráficos de DRX da Figura 43.	100
Tabela 19: Resultados do ensaio de finura segundo a NBR 9289.	101
Tabela 20: Exigências para o requisito finura das cales (NBR 7175, 2003).	102
Tabela 21: Dados de ensaio de granulometria a laser das cales	104
Tabela 22: Fator entre as áreas específicas obtidas por BET e calculadas a partir da curva granulométrica a laser.	106
Tabela 23: Teores de água/cal adotados para cada pasta de cal hidratada	109
Tabela 24: Teores de água/cal pelo ensaio de consistência normal	117
Tabela 25: Exigências químicas (NBR 7175, 2003).	136
Tabela 26: Exigências físicas (NBR 7175, 2003).....	137

LISTA DE ABREVIATÖES

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
DRX: Difratação de Raios-X
DTG: Derivada da Termogravimetria
FRX: Fluorescência de raios-X
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR: Norma Brasileira
SBTA: Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas
TG: Termogravimetria
a/cal: Relação água/cal
BET: Brunauer-Emmett-Teller
ABPC: Associação Brasileira dos Produtores de Cal
APL: Arranjo Produtivo Local
MME: Ministério de Minas e Energia
RMC: região metropolitana de Curitiba
MDIC: Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
ASTM: American Society for Testing and Materials
MU: Massa Unitária
ME: Massa Específica
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
micro-CT: Microtomografia
LAMIR: Laboratório de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná
LACTEC: Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento
LATECA: Laboratório de Tecnologia de Argamassas da UFPR
UFPR: Universidade Federal do Paraná
USP: Universidade de São Paulo
PF: Perda ao Fogo
OT: Óxidos Totais
ONH: Óxidos Não Hidratados
RI: Resíduo Insolúvel
EPUSP: Escola Politécnica da USP
NM: Norma Mercosul

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	OBJETIVO.....	20
1.2	JUSTIFICATIVAS.....	20
1.3	ESTRUTURA DO TEXTO.....	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1	PROCESSO DE FABRICAÇÃO DA CAL.....	24
2.1.1	Matéria-Prima.....	25
2.1.1.1	Mineralogia.....	25
2.1.2	Calcinação.....	27
2.1.3	Hidratação.....	30
2.1.4	Carbonatação.....	33
2.2	PROPRIEDADES DA CAL HIDRATADA NA ARGAMASSA.....	36
2.2.1	Trabalhabilidade.....	37
2.2.2	Retenção de água.....	39
2.2.3	Endurecimento.....	40
2.2.4	Módulo de elasticidade.....	41
2.2.5	Porosidade.....	42
2.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	44
2.3.1	Ensaio especificados pela ABNT para a cal hidratada para argamassas.....	44
2.3.2	Técnicas complementares.....	47
2.3.2.1	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX).....	48
2.3.2.2	Difratometria de Raios-X (DRX).....	48
2.3.2.3	Análise Termogravimétrica (TG).....	50
2.3.2.4	Granulometria a laser.....	54
2.3.2.5	Área específica por BET.....	55
2.3.2.6	Massa Unitária (MU) e Massa Específica (ME).....	56
2.3.2.7	Squeeze Flow.....	56
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
3.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	60
3.2	VARIÁVEIS DE ESTUDO.....	63
3.2.1	Variáveis independentes.....	63
3.2.2	Variáveis dependentes.....	64
3.3	DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	65
3.3.1	Procedimento de coleta e armazenagem de amostras.....	65
3.4	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	67
3.4.1	Análise química pela ABNT NBR 6473 (2003).....	68
3.4.2	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X – FRX.....	69
3.4.3	Análise termogravimétrica (TG).....	70
3.4.4	Difratometria de Raios-X – DRX.....	71
3.5	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	72
3.5.1	Análise da finura pela ABNT NBR 9289 (2000).....	74
3.5.2	Granulometria a laser.....	74
3.5.3	Área específica BET (Brunauer-Emmet-Teller).....	75
3.5.4	Massa unitária (MU) e Massa específica (ME).....	76
3.6	CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DA PASTA DE CAL HIDRATADA.....	78
3.6.1	Ensaio de Squeeze Flow.....	78
3.6.1.1	Descrição do método.....	79
3.6.1.2	Preparação da amostra.....	80
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	83
4.1	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	83
4.1.1	Análise química pela ABNT NBR 6473 (2003).....	83

4.1.1.1	Avaliação da qualidade química das cales segundo a norma NBR 7175 (ABNT, 2003).	89
4.1.2	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X – FRX	91
4.1.3	Análise termogravimétrica (TG)	94
4.1.4	Difratometria de Raios-X – DRX	98
4.1.5	Conclusões da análise química	100
4.2	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	101
4.2.1	Análise da finura pela ABNT NBR 9289 (2000)	101
4.2.1.1	Avaliação da qualidade física das cales segundo a norma NBR 7175 (ABNT, 2003).	101
4.2.2	Granulometria a laser	102
4.2.3	Área específica BET (Brunauer-Emmet-Teller)	105
4.2.4	Massa unitária (MU) e Massa específica (ME)	107
4.2.5	Conclusões da análise física	108
4.3	CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DA PASTA DE CAL HIDRATADA	109
4.3.1	Definição da geometria do ensaio	110
4.3.2	Resultados para teores fixos de água/cal	111
4.3.3	Conclusões	116
4.3.4	Resultados das pastas com consistência normal	117
4.3.5	Conclusões	119
5	CONCLUSÕES	121
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	122
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
	ANEXOS	134
	Anexo I – Exigências químicas e físicas para a cal segundo a NBR 7175, 2003	135
	Anexo II – Curvas obtidas por ensaio termogravimétrico.	138
	Anexo III – Resultado do ensaio Squeeze Flow para pasta com teor fixo água/cal.	143

1 INTRODUÇÃO

Apesar da existência de inúmeros estudos sobre rochas e suas aplicações, ainda não foi descoberta uma rocha que tenha o seu emprego em tantos casos quanto o dolomito e o calcário.

O calcário ou dolomito quando submetido a elevadas temperaturas, em um processo conhecido como calcinação, dá origem à cal virgem. Esse é um produto que em contato com a água libera grande quantidade de calor, sendo muito utilizado na indústria siderúrgica (obtenção do ferro) e no tratamento da cana-de-açúcar para a produção de açúcar. A cal virgem pode ser submetida ao processo de extinção, que é a incorporação de água (hidratação) para se tornar a cal hidratada, largamente comercializada pela indústria da construção civil.

O calcário e a dolomito são formados, basicamente, por Calcita (CaCO_3) e Magnesita (MgCO_3) e a diferença entre calcário e dolomito se refere à relação $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$ como proposto por Guimarães (2002), conforme mostra a Tabela 1. Rochas com constituições distintas determinam cales com diferentes teores de cálcio (Ca) e magnésio (Mg).

Tabela 1: Classificação de calcário e dolomito (GUIMARÃES, 2002).

ROCHA	$\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$
Calcário	Maior que 10
Calcário Magnesiano	10 – 3,5
Calcário Dolomítico	3,5 – 1,5
Dolomito	1,5 – 1,2

A Figura 1 apresenta a localização aproximada das reservas de calcário e dolomito no Brasil. A Figura 1 mostra que existe a predominância de dolomitos no Sul do Brasil. Em parte do Sul e no Sudeste há proporções equivalentes, enquanto que no Centro-Oeste, Norte e Nordeste a predominância é de calcário.

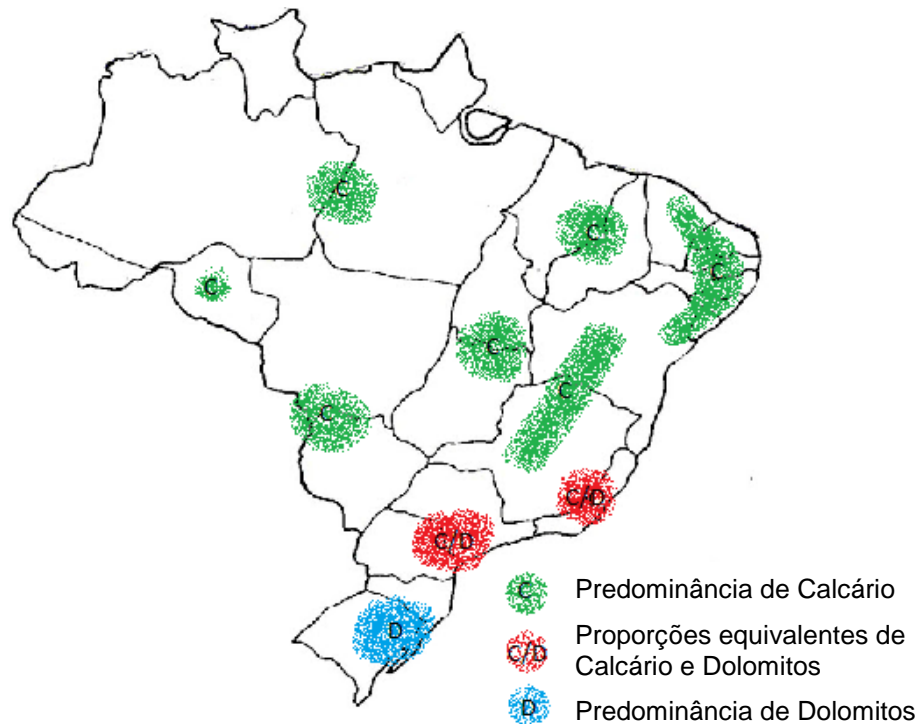


Figura 1 – Localização das reservas de calcários e dolomitos no Brasil (adaptado de GUIMARÃES, 2002).

A cal hidratada, produto derivado do calcário, é quimicamente uma mistura de hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 e hidróxido de magnésio Mg(OH)_2 , com teores variáveis dependendo da matéria prima, seja calcário (CaCO_3) ou dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), a partir dos quais os hidróxidos são produzidos. Esses hidróxidos têm função aglomerante e quanto maior o seu teor maior será o poder aglomerante da cal (JOHN, 2003).

Há muito tempo sabe-se dos benefícios da cal na construção civil, devido à experiência prática consolidada sobre este material. O principal uso da cal é na fabricação de argamassas, devido a sua propriedade aglomerante cuja principal função é formar uma pasta que promove a união entre os grãos do agregado (JOHN, 2003; QUARCIONI e CINCOTTO, 2005). Guimarães (2002) destaca a propriedade da plasticidade que a cal confere para as argamassas no estado fresco que facilita o espalhamento sem separação da água ou segregação do material sólido, assim evitando fissuração, pois permite maiores deformações no estado endurecido.

A utilização da cal ocorreu em grande escala durante muito tempo, principalmente devido a sua facilidade de produção. As argamassas são tradicionalmente compostas por um ligante inorgânico, com pozolanas, cal aérea e areias naturais normalmente de natureza silicosa (QUARCIONI *et al.*, 2011). Mas o uso generalizado do cimento como ligante (FARIA *et al.*, 2008) e a utilização de ligantes líquidos suprimiram parte do uso das cales na composição das argamassas. Isso ocorreu devido à mudança da tecnologia da construção que passa a ter como foco principal a rapidez e praticidade da execução sem o foco adequado para a durabilidade (SÉBAIBI *et al.*, 2004).

As argamassas mistas de cal e cimento Portland passaram a ser amplamente utilizadas, isso devido à cura ser mais rápida que nas argamassas simples de cal, justificando os preceitos de produtividade em canteiro (QUARCIONI *et al.*, 2011). O cimento Portland trouxe sua contribuição para a utilização de argamassas, mas devido a sua proporção cada vez maior nas misturas, os revestimentos passam a apresentar sérias deficiências para absorver os movimentos de acomodações das alvenarias (QUARCIONI, 1998).

As tradicionais argamassas mistas de cimento, cal e areia produzidas em canteiro e as argamassas industrializadas empregam muitas vezes produtos entendidos como “substitutos da cal”, que se apresentam como produtos químicos e adições minerais inertes, conferindo plasticidade à argamassa no estado fresco, mas que não contribuem para o desempenho no estado endurecido (QUARCIONI e CINCOTTO, 2005).

A utilização do cimento Portland de forma majoritária em argamassas abriu espaço para utilização de aditivos como plastificantes ou incorporadores ar, isso para ajustar a reologia da argamassa modificada pela ausência de cal. Muito embora sejam eficientes, esses aditivos exigem muito cuidado na aplicação, principalmente quanto à dosagem pois são muito sensíveis ao tipo de mistura, além do que o uso de argamassas à base destes aditivos requer corretos equipamentos e um controle tecnológico elevado que dificilmente se consegue em um canteiro de obra (JOHN, 2003).

O comportamento do cimento Portland como aglomerante principal em argamassa industrializada é conhecido e fornece resultados satisfatórios,

principalmente relacionados à resistência mecânica quando comparado à argamassa de cal. A resistência é um parâmetro importante, mas quando se trata de argamassa esta propriedade representa um parâmetro de caracterização (RAGO e CINCOTTO, 1999), sendo necessário verificar outras propriedades, como resistência a tração, ductilidade e retenção de água, entre outras.

A Figura 2 representa uma comparação do comportamento de uma argamassa composta principalmente com cimento Portland, aditivos e sem cal, e outra de argamassa que pode conter cimento Portland em sua formulação, mas possui a cal como aglomerante em sua composição. Argamassa mista com cal pode apresentar uma resistência mecânica inferior à argamassa somente com cimento como aglomerante principal, mas em longo prazo pode ocorrer um aumento de desempenho, ou seja, a vida útil da argamassa com cimento poderá ficar reduzida apesar do desempenho mecânico superior atingido preliminarmente. Essa questão está atrelada a capacidade da cal em contribuir com a durabilidade da argamassa, principalmente relacionado a sua ductilidade, possibilitando certas deformações sem aparecimento de fissuras, além de outras propriedades como capacidade fungicida.

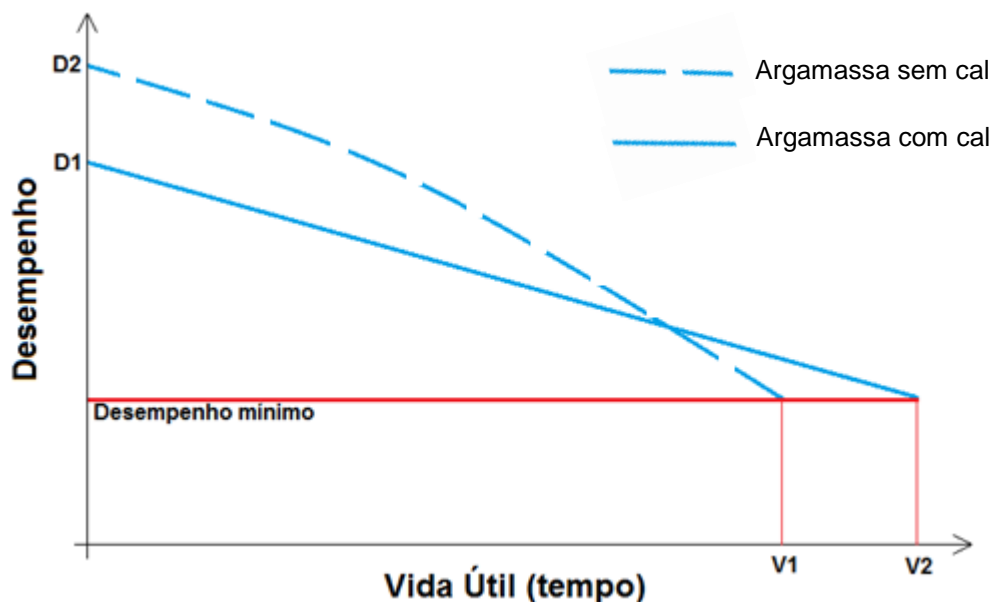


Figura 2 – Hipótese de comportamento da relação entre desempenho e vida útil (adaptado de JOHN, 2003).

Cabe destacar também que as rochas carbonáticas, quando transformadas, em geral, reabsorvem o anidrido carbônico presente no ar quando na forma de óxidos. O anidrido carbônico interage com a superfície desses óxidos por meio de uma reação denominada carbonatação (DOBNER *et al.*, 1977; SHIH *et al.*, 1999; LEE, 2004; NIKULSHINA *et al.*, 2007; NIKULSHINA e STEINFELD, 2009).

As cales hidratadas são classificadas pela NBR 7175 (ABNT, 2003) de acordo com sua composição química como CH-I, CH-II e CH-III, diferenciando-se principalmente pelo teor de anidrido carbônico (RAGO e CINCOTTO, 1999). Outros fatores determinados por norma são os óxidos não hidratados cujo máximo permitido para cales CH-III é de 15% e para cales CH-I é de 10%. Para os óxidos totais o teor mínimo aceitável é de 88% para cales CH-III e 90% para cales CH-I. Apesar das diferenças quanto à sua classificação, essas diferenças podem não ser significativamente grandes que justifique a preferência da utilização de uma cal CH-I em relação a uma CH-III como, por exemplo, aglomerante para argamassas, conforme comprovado por Quarcioni e Cincotto (2005).

A cal hidratada sempre foi tratada como um produto com pouca tecnologia agregada, tanto que estudos científicos, quando comparados ao cimento, são em menor escala. Isso ocorreu, principalmente, ao fato de as indústrias de cal não investirem em desenvolvimento tecnológico. Essa foi a primeira motivação para se elaborar esse estudo a respeito da cal hidratada.

A classificação da ABNT para as cales está estabelecida de uma maneira que, em discussões com produtores, têm limites pouco rigorosos para cal do tipo CH-III, deixando esse produto com uma teórica qualidade inferior. Essa foi a segunda motivação para este trabalho: verificar a diferença entre os tipos de cales CH-I, que têm os limites mais rigorosos classificando-a como uma cal de melhor qualidade e CH-III que seria uma cal de suposta qualidade inferior para emprego em argamassas.

A terceira motivação desse trabalho se deu referente à atualização das normas para cal na construção. Assim esse trabalho pode contribuir com experiências e resultados para a Comissão da ABNT de Estudos da Cal (CE 18:100.06).

Os resultados obtidos a partir desta pesquisa poderão auxiliar quanto à verificação das diferenças efetivas entre tipos de cales, verificando se os parâmetros adotados pela norma brasileira são eficazes (empregando métodos alternativos de verificação).

1.1 OBJETIVO

O objetivo desse trabalho é verificar as diferenças físicas e químicas de cales hidratadas de mercado do tipo dolomítica, magnesiana e cálcica, com base em ensaios especificados pela norma técnica NBR 7175 e técnicas complementares, e avaliar o comportamento reológico dessas cales em pasta, visando seu emprego em argamassas de revestimento.

1.2 JUSTIFICATIVAS

De acordo com dados do Anuário estatístico do setor transformação de não metálicos, a produção de cal no Brasil alcançou em 2011 8,2 milhões de toneladas, 6% superior ao ano de 2010. As participações da cal virgem e hidratada, no total da produção, foram de 75% e 25%, respectivamente. As regiões Sudeste e Sul do País responderam por 74% da produção total. Em Minas Gerais localizam-se as principais indústrias de cal do país, com produção anual acima de 5 milhões de toneladas. O Arranjo Produtivo Local (APL) de Cal e Calcário do Paraná registra uma capacidade instalada de 2 milhões de tonelada por ano de cal (MME, 2012). A Tabela 2 apresenta os maiores produtores mundiais de cal.

Segundo dados da MINEROPAR (2004), as rochas calcárias representam 73% dos bens minerais explorados na região metropolitana de Curitiba (RMC).

Dos vinte e seis municípios da região metropolitana de Curitiba (RMC), nove possuem como principal fonte de renda e emprego as atividades relacionadas com a extração de calcário (MDIC, 2006).

Tabela 2: Dados de volume de produção de cal dos países indicados como maiores produtores mundiais de Cal (10^3t) (MME, 2012)

País / Ano	2007	2008	2009	2010	2011
China	170.000	180.000	185.000	190.000	200.000
EUA	20.200	19.900	15.800	18.000	19.300
Índia	n.d.	n.d.	13.000	14.000	15.000
Brasil	7.393	7.425	6.645	7.761	8.235
Rússia	8.500	8.200	7.000	8.000	8.200
Japão	8.900	9.500	8.400	7.200	7.200
Alemanha	7.000	7.000	6.000	6.850	7.100
Itália	6.000	6.000	6.000	6.000	6.600
México	5.800	6.500	5.500	5.800	6.200
Outros	41.700	47.475	55.155	54,839	52.165
Total	277,300	296.000	299.000	310,000	330.000

Fontes: ABPC; Mineral Commodity Summaries-USGS

A cal hidratada é um dos produtos derivados do calcário que é utilizado na construção civil, basicamente, como aglomerante para a confecção de argamassas. A formulação dessas argamassas é comumente a critério do operário que utiliza o material. Essa formulação leva em conta, principalmente, sua função no estado fresco, ou seja, a proporção entre os materiais e definida de acordo com a necessidade de aplicação em relação a sua trabalhabilidade.

No século passado, em 1995, na primeira edição do Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas (I SBTA) Almeida Jr *et al.* (1995), foi verificado que formulações tradicionais e consagradas de argamassas podem não resultar condições adequadas de revestimento, podendo acarretar no aparecimento de manifestações patológicas como o fissuramento e descolamentos. Por outro lado, outros autores já verificavam o potencial da utilização de aditivos em argamassas. Yoshida e Barros (1995) constataram que aditivos celulósicos melhoravam a trabalhabilidade e a retenção de água no estado fresco de argamassas, mas que no estado endurecido as argamassa mistas de cal, cimento e areia se comportavam de melhor forma quanto a resistência e módulo de elasticidade.

Em um estudo realizado pela Associação de Produtores de Derivados do Calcário (APDC) apresentado aos associados, observou-se que na décima edição Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas (X SBTA) aproximadamente 65% dos trabalhos técnicos apresentados pela comunidade científica contemplavam a cal em suas referências, enquanto que nos trabalhos apresentado pelos

construtores, no dia que é dedicado à apresentação de trabalhos relativos as práticas de obras utilizadas, apenas 20% dos trabalhos contemplavam a cal em seus trabalhos. Observou-se também que o foco desse trabalhos estava na utilização de aditivos (APDC, 2013).

A atual indústria de argamassas, principalmente quando se trata de argamassas especiais, utiliza somente o cimento como aglomerante e aditivos para complementar as propriedades pela qual a argamassa foi especificada. Tendo em vista o que foi observado no X SBTA, a tendência de utilização de aditivos em argamassa pode ser devido, principalmente, ao investimento tecnológico que as empresas desses setor fazem para terem produtos que atendam os consumidores, que testam exaustivamente as propriedades desses aditivos e os caracterizam minuciosamente para uma formulação racional de argamassas. O mesmo não acontece com a cal hidratada, onde poucas industrias investem em pesquisas relacionadas a utilização de argamassas, pois se acomodam a forma artesanal de construção, onde se prevalece as formulações tradicionais que contemplam a cal. Mas esse é um mercado que está em decadência.

Em um estudo realizado por Silva e Nakakura (2001) foi verificado que a utilização de produtos industrializados já representava na época, além de menor desperdício, aumento de produtividade e menor custo para obra. A industrialização da construção civil é uma tendência pois as exigências tornaram-se mais apertadas, com a necessidade do cumprimento dos prazos, aumentar a qualidade e durabilidade do trabalho acabado, a rapidez de execução e reduzir desperdícios. Dessa forma, produtos que tiverem maior tecnologia agregada a produtos industrializados terão maior margem de utilização.

Seguindo essa linha da industrialização de argamassas para construção, uma matéria prima se constituirá em um produto se, efetivamente, apresentar benefício de custo e qualidade para essa material. Para tal finalidade, as matérias primas envolvidas na produção de argamassas devem ser minuciosamente caracterizadas a fim de se verificar se tais benefícios serão atingidos.

Nesse mesmo contexto que a cal deve estar no mercado, como uma caracterização onde, realmente, se verifique seu potencial de uso em argamassas.

Estando à margem da atualização das normas para cal na construção, esse trabalho pode contribuir com experiências e resultados para a Comissão de Estudos da Cal (CE 18:100.06).

Além disso, esse trabalho visa colaborar para aprimorar os conhecimentos sobre cal, principalmente quanto a sua caracterização química e física.

1.3 ESTRUTURA DO TEXTO

O primeiro capítulo consiste na parte introdutória do trabalho e a justificativa do tema perante a atualidade. Seguidamente são estabelecidos de forma clara quais os principais objetivos do estudo. Por fim, a apresentação da estrutura desse trabalho.

No capítulo 2 é realizada uma pesquisa bibliográfica onde são apresentados os conceitos sob os quais estão alicerçados os conhecimentos ligados ao estudo em questão, também a sua análise de forma a adquirir um conhecimento geral sobre o tema.

No capítulo 3 apresenta-se o planejamento da pesquisa, a metodologia aplicada aos ensaios e a caracterização dos materiais, o qual tem por base a avaliação das propriedades das diferentes cales estudadas.

No capítulo 4 apresentam-se os resultados dos ensaio de caracterização das cales e de seu comportamento reológico em pasta.

Por fim, a finalização se encontra no capítulo 5, onde se apresenta uma síntese das conclusões retiradas ao longo do trabalho e algumas propostas para o desenvolvimento de estudos futuros.

No capítulo 6 são apresentadas as referências bibliográficas que embasaram e serviram como suporte para o desenvolvimento desse trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DA CAL

O processo de fabricação da cal hidratada se inicia com a mineração da jazida. Essa pode ser calcária ou dolomítica, dependendo do teor de óxido de magnésio (MgO). Essa etapa é realizada em um forno a uma temperatura de calcinação de aproximadamente 900 °C, consumindo uma quantidade de energia e liberando o CO₂ presente no carbonato e no combustível (CINCOTTO *et al.*, 2010a).

Após a extração a rocha passa pelo processo de britagem. O material britado pode ser comercializado ou ser levado até ao forno de calcinação para ser transformada em cal. Após o processo de calcinação, a cal pode ser moída e comercializada na forma de cal virgem, ou pode ainda sofrer um processo de hidratação e ser finalmente comercializada (COELHO *et al.*, 2009). Na Figura 3 apresenta-se de forma simplificada as principais fases do processo de fabricação da cal hidratada.

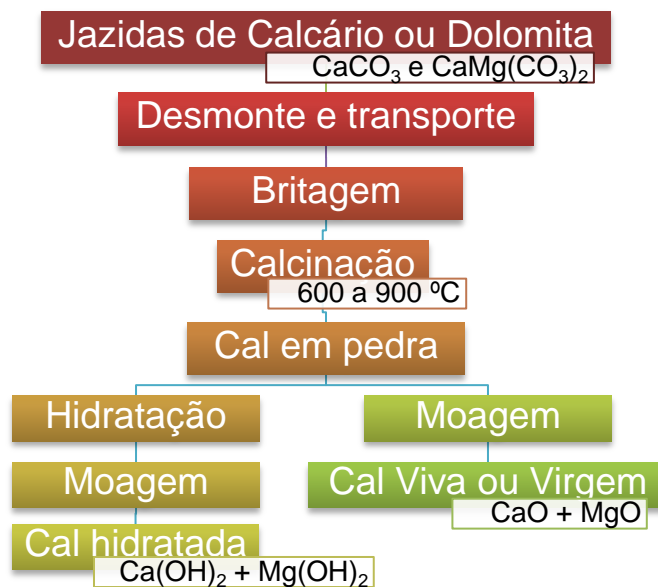


Figura 3 – Etapas do processo de fabricação da cal.

Um detalhamento das principais fases do processo de fabricação da cal para construção civil está apresentado no item 2.1.1.

2.1.1 Matéria-Prima

A principal matéria-prima das cales é a pedra calcária, composta por calcita (CaCO_3) ou por dolomita ($(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$), e também por um percentual de impurezas em quantidade variável, sendo as principais sílica, argila, fosfato, gipso, óxido de ferro e alumínio, sulfetos, siderita, sulfato de ferro e matéria orgânica, entre outros.

Geralmente o carbonato de cálcio (CaCO_3) é encontrado em maior quantidade nas rochas, mas pode ser substituído em determinada proporção pelo carbonato de magnésio (MgCO_3), que não se constitui uma impureza (COUTINHO, 2006).

Quanto menor o teor de impurezas presentes nas rochas carbonáticas, melhor será a qualidade da cal produzida, pois a qualidade da cal hidratada inicia com a escolha da matéria-prima com pureza adequada (CINCOTTO *et al.*, 1995).

2.1.1.1 Mineralogia

O comércio de rochas carbonáticas atualmente tem seu maior nível de consumo atrelado ao dolomito e ao calcário. Os calcários consistem em rochas originadas de sedimentos compostos, e quase em sua totalidade por calcita. Já os dolomititos, que também são rochas originadas de sedimentos, têm em sua composição a predominância da dolomita. Quando é realizado um comparativo econômico a rocha que apresenta maior valor econômico é a calcita (SAMPAIO e ALMEIDA, 2005).

As diferenças nas características físicas dos minérios carbonatados acarretam uma maior complexidade na identificação e distinção deste grupo mineral. Em virtude disto, são utilizados como instrumentos de identificação adicional a difração de raios X, a análise química, o MEV, dentre muitos outros métodos (SAMPAIO e ALMEIDA, 2005). Na Tabela 3 são apresentadas as propriedades físicas dos minérios carbonatados mais conhecidos e utilizados pelas diversas indústrias.

Tabela 3: Propriedades físicas de minérios carbonatados.

Calcita (CaCO_3) 56% CaO	Componente mais comum nos calcários e mármore, bem como de outras rochas sedimentares e metamórficas. Ocorre no sistema cristalino hexagonal com boa clivagem romboédrica. Dureza: 3 (escala Mohs). Densidade: 2,72 g/cm ³ . Comumente ocorre na cor branca ou sem cor (hialino) e colorida, quando contém impurezas.
Dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) 30,4% CaO 21,95% MgO	Sua origem pode ter sido secundária, por meio da substituição do cálcio pelo magnésio. Sistema cristalino hexagonal, comumente em cristais romboédricos com faces curvadas. Dureza: 3,5 a 4,0. Densidade: 2,87 g/cm ³ . Comumente ocorre nas cores branca e rósea.
Aragonita (CaCO_3) 56% CaO	É menos estável que a calcita e muito menos comum. Forma-se a baixas temperaturas e ocorre em depósitos aflorantes ou próximos à superfície, especialmente nos calcários, em rochas sedimentares e metamórficas. Sistema cristalino ortorrômbico. Dureza: 3,5 a 4,0. Densidade: 2,93 a 2,95 g/cm ³ . Comumente ocorre na forma hialina.
Siderita (FeCO_3)	Cristais romboédricos nas cores castanha ou preta. São mais comuns. Dureza: 3,5 a 4,0. Densidade: 3,7 a 3,9 g/cm ³ .
Ankerita ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$)	Ocorre no sistema hexagonal, comumente com cristais romboédricos. Dureza: 3,5 a 4,5. Densidade: 2,96 a 3,1 g/cm ³ . Cores mais comuns: branca, rósea ou cinza.
Magnesita (MgCO_3)	Sistema hexagonal. Usualmente ocorre na forma granular ou massa terrosa. As cores mais comuns variam desde o branco ao amarelo; podem apresentar-se em outras cores quando ocorrem impurezas.

Fonte: Adaptado de: SAMPAIO e ALMEIDA (2005)

As principais rochas calcáreas para fabricação de cal no Brasil são a calcita e a dolomita. Embora a calcita e a dolomita possam ser igualmente utilizadas em várias aplicações, como por exemplo na confecção de agregados para produção de concretos, em certos casos suas características químicas são essenciais, como para utilização industrial em siderurgias e no tratamento de água. A calcita é composta basicamente de carbonato de cálcio e a dolomita de carbonato de cálcio e magnésio, como visto na Tabela 3.

Em um estudo Crnkovic *et al.* (2004) foram observadas as diferenças entre calcita e dolomita por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As conclusões do referido trabalho indicam que o calcário calcítico (Figura 4 a) apresenta uma estrutura interna mais compactada e menos porosa em relação ao calcário dolomítico (Figura 4 b), que apresenta uma estrutura mais rugosa e porosa.

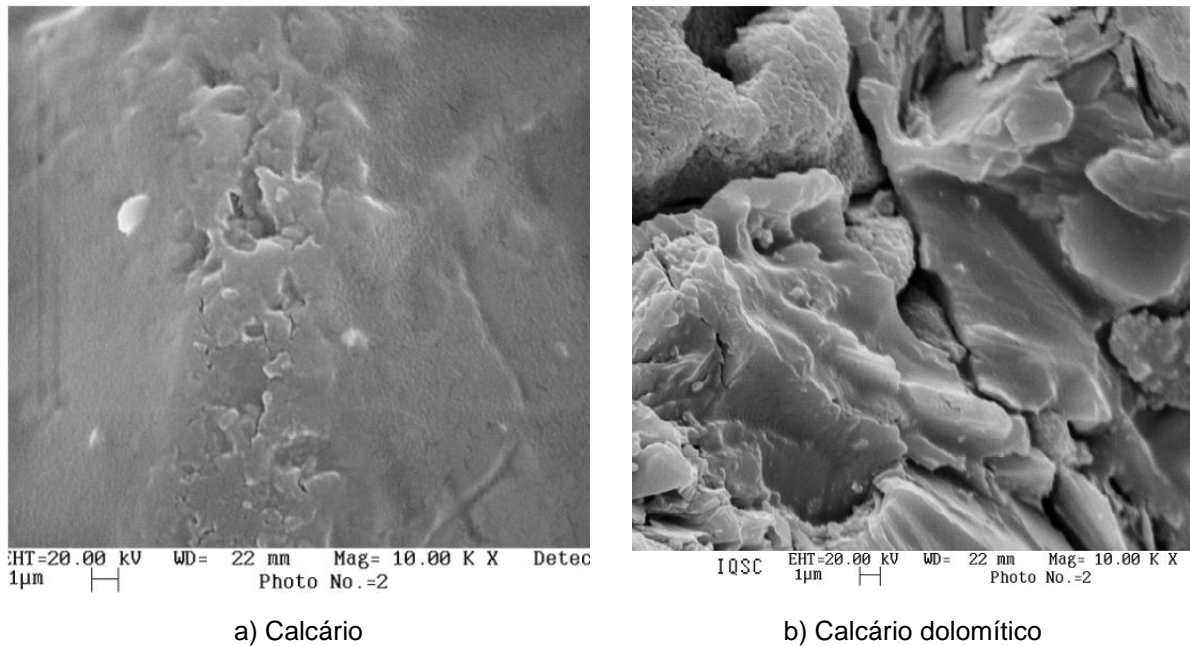


Figura 4 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com amplitude 10.000 vezes . a) calcário; b) calcário dolomítico. (CRNKOVIC *et al*, 2004)

Dependendo da composição mineralógica da rocha, a produção da cal pode ser impactada principalmente no processo de calcinação, pois cada tipo de rocha necessita de temperatura diferente para sua queima, como será visto na calcinação no item 2.1.2.

2.1.2 Calcinação

A calcinação da pedra calcária para produção da cal pode ser executada em instalações rudimentares ao ar livre ou até mesmo em fornos sofisticados. O resultado da calcinação é a cal virgem, também denominada cal viva e cal ordinária formada por óxidos de cálcio e magnésio.

Segundo Marinho e Boschi (2000) as temperaturas de decomposição, durante a calcinação, ocorrem em faixas diferentes de temperatura para a calcita e a dolomita. A calcinação do calcário para produzir cal segue as reações a seguir (GUIMARÃES, 2002; SAMPAIO e ALMEIDA, 2005).

- Calcinação da calcita (CaCO_3) na temperatura de 898 °C.



- Calcinação da dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) na temperatura entre 500 e 700 °C.



Apesar de a temperatura de calcinação da dolomita ser inferior a da calcita, a calcinação da dolomita é mais difícil, pois a variação da temperatura é maior, assim fica difícil estabelecer uma temperatura ideal para queima (LANAS e ALVAREZ, 2004).

A calcinação varia muito com a composição dos calcários, inicia-se de fora para dentro e, de forma simultânea, libera o anidrido carbônico (SAMPAIO e ALMEIDA, 2005). Segundo Sampaio e Almeida (2005) a calcinação depende, basicamente, dos seguintes fatores:

- Impurezas naturais presentes na rocha;
- Diferenças na cristalinidade e ligações entre os grãos;
- Variações na densidade e imperfeições na rede cristalina;
- Formas de difusão de gás para a superfície calcinada da rocha.

Deficiências no processo de calcinação são muitas vezes observadas, devido a dificuldades do processo de queima ou mesmo ao tipo de rocha ou na utilização de fornos rudimentares utilizados por muitos fabricantes de cal, resultando com isso em cal com qualidade inferior, ou seja, num produto com grãos inertes (GUIMARÃES, 2002).

O processo de calcinação condiciona de forma determinante as propriedades da cal. Nos casos em que não haja um controle rigoroso da temperatura pode resultar em cristais de cal insolúveis (sinterizadas) por excesso de temperatura, que não permitem o acesso de água, ou em cristais com o seu interior carbonatado por falta de calor, conseqüentemente uma cal de baixa reatividade, como mostra a Figura 5 (POTGIETER *et al.*, 2002; PAIVA *et al.*, 2007).

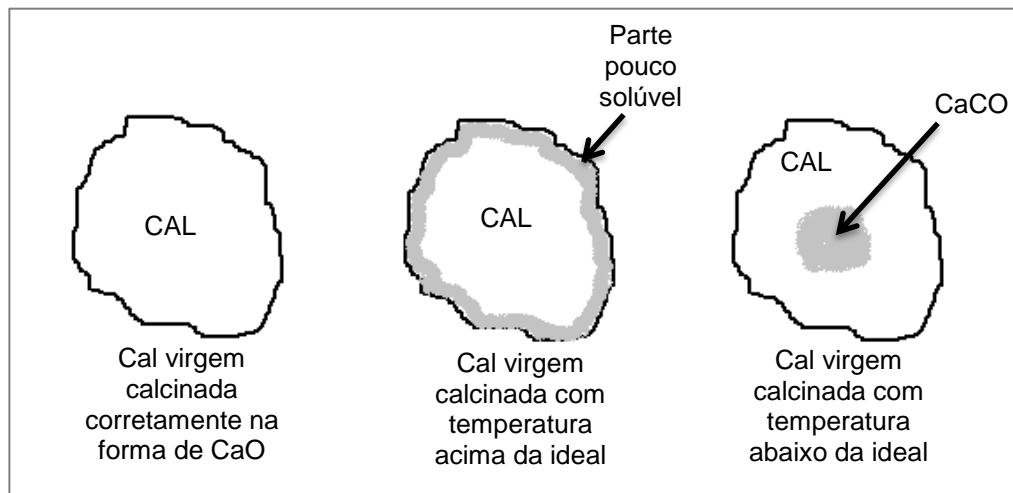


Figura 5 – Influência da temperatura de calcinação na qualidade da cal virgem (PAIVA *et al.*, 2007)

A qualidade e o tipo da cal virgem são função do tipo de rocha que lhe deu origem. Para a ABNT (NBR 6473:2003) a classificação e a qualidade da cal podem ser definidas de acordo com suas propriedades químicas originadas do calcário e pela sua propriedade da queima. As classificações segundo o óxido predominante são:

- Cal virgem cálcica: óxido de cálcio entre 100% e 90% dos óxidos totais presentes;
- Cal virgem magnesiana: Teores intermediários de óxido de cálcio, entre 90% e 65% dos óxidos totais presentes;
- Cal virgem dolomítica: teores de cálcio entre 65% e 58% dos óxidos totais presentes.

A Figura 6 mostra um forno contínuo de cal. Esse modelo de forno é muito utilizado na região de Curitiba para produção de cal.



Figura 6 – Forno de cal. (a) visão geral do forno, (b) parte superior do forno, (c) parte inferior do forno

Na Figura 6 (a) temos a visão geral do forno, na imagem também é verificado o local da queima do calcário por serragem. Em (b) temos a parte superior do forno onde é despejado o calcário - esse modelo conta ainda com exaustor que facilita a circulação de ar quente acelerando o processo de calcinação. Em (c) se encontra a parte inferior do forno, onde, em períodos programados, é executada a retirada da cal em pedra.

2.1.3 Hidratação

Após o processo de calcinação é formada a cal virgem que é mais comercializada, geralmente, para a indústria química. Na construção ainda é utilizada, mas está caindo em desuso, isso devido a grande liberação de calor no seu contato com a água (reação exotérmica), que pode ocasionar queimaduras. No

Estado do Paraná, principalmente na região de Curitiba, ainda pode-se observar a utilização de cal virgem em obras, mas como o crescimento da indústria da construção civil com migração de empresas de outros estados, essa cultura está sendo substituída para utilização de cal hidratada ou de argamassas pré-misturadas de cal e areia.

Segundo a NBR 7175 (2003) a cal hidratada é um pó seco obtido pela hidratação adequada da cal virgem, constituída essencialmente de hidróxido de cálcio ou de uma mistura de hidróxido de cálcio e hidróxido de magnésio.

As reações abaixo descrevem o processo de hidratação da cal.

- $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2 + \text{calor}$
- $\text{CaO} \cdot \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2 + \text{Mg(OH)}_2 + \text{calor}$

Os óxidos de cálcio e magnésio iniciam o processo de hidratação ao mesmo tempo, mas o de cálcio com uma velocidade muito maior (GUIMARÃES, 2002).

O óxido de magnésio tem baixa taxa de hidratação e isso é influenciado, principalmente, pela distribuição do tamanho da partícula. A partícula de MgO tem tamanho relativamente menor que a de CaO, o que dificulta a hidratação (LANAS e ALVAREZ, 2004).

Segundo Lanas e Alvarez (2004) a dificuldade no controle da temperatura de calcinação da dolomita (entre 500 a 700 °C) afeta a reatividade do MgO, tornando sua hidratação mais lenta.

Parte da cal virgem dolomítica não é hidratada à pressão atmosférica, qualquer que seja o tempo de retenção no hidratador. Inicialmente há uma pequena percentagem de óxido de magnésio que se hidrata. Muitas vezes, essa percentagem pode ser aumentada com retenção no silo e excesso de umidade, por 10 a 24 horas. Consequentemente, a cal dolomítica normalmente hidratada possui somente de 10% a 25% do seu óxido de magnésio sob forma de hidrato. Já com pressão e temperatura altas no hidratador, todo o MgO pode se hidratar (GUIMARÃES, 2002).

Guimarães (2002) diz que a cal hidratada em pó pode ser visualizada no microscópio eletrônico de varredura com formato de placas lamelares. Brizola (2007) obteve uma imagem de MEV de cal hidratada e a imagem (Figura 7) corresponde ao observado por Guimarães (2002).

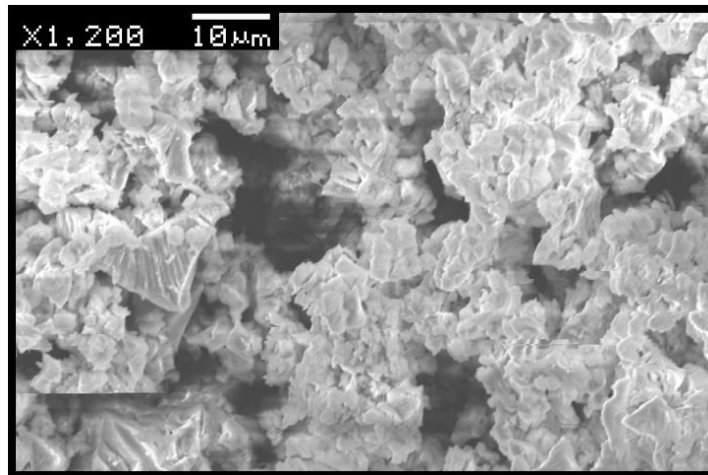


Figura 7 – Micrografia de cal hidratada em pó (BRIZOLA, 2007)

Na observação da imagem pode-se verificar um conjunto aglomerado de placas lamelares, mas não é possível identificar o tipo da cal hidratada, pois essa é uma característica tanto do hidróxido de cálcio quanto do hidróxido de magnésio. Sébaibi *et al.* (2004) obtiveram imagens de MEV de óxidos de cálcio e magnésio puros (Figura 8).

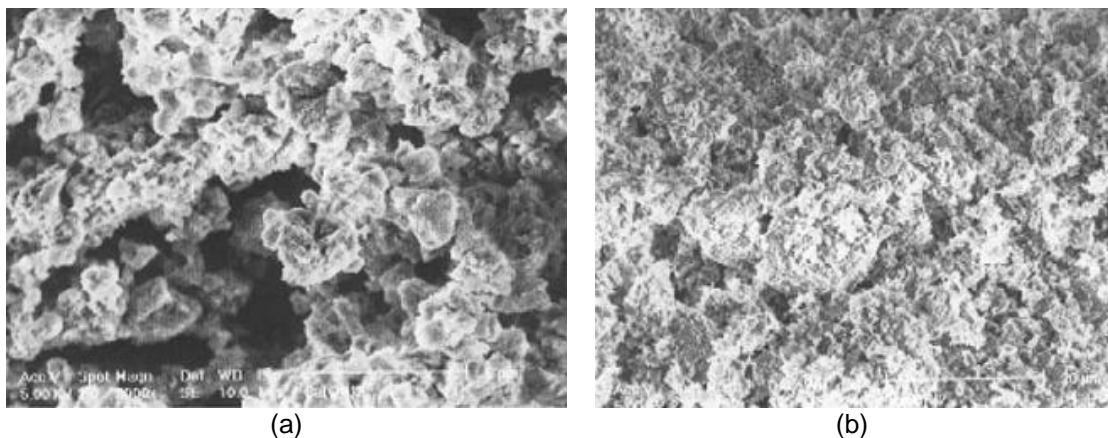


Figura 8 – Imagens de MEV de hidróxido de cálcio puro (a) e hidróxido de magnésio puro (b) (SÉBAIBI *et al.*, 2004).

Observa-se pelas Figuras 8a e 8b que os cristais de óxido de magnésio são menores que os cristais de óxido de cálcio, considerando-se de acordo com o autor que as escalas (zoom) das imagens são semelhantes.

2.1.4 Carbonatação

A cal hidratada é um aglomerante aéreo, pois a sua relação de endurecimento se dá pela reabsorção de CO_2 da atmosfera (carbonatação), que se combina com os óxidos da cal e evaporação da água. As reações químicas do processo de carbonatação são apresentadas a seguir.

- Cal hidratada cálcica: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}\uparrow$
- Cal hidratada dolomítica: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Mg(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}\uparrow$

Genericamente, o processo de endurecimento da cal hidratada na argamassa desenvolve-se em cinco etapas (SHIH *et al.*, 1999; JOHANNESSON E UTGENANT, 2001):

- 1) Difusão do CO_2 através dos poros da argamassa;
- 2) Dissolução do CO_2 na água dos poros;
- 3) Dissolução dos óxidos na água dos poros;
- 4) Reação entre os óxidos e o CO_2 ;
- 5) Precipitação do CaCO_3 ou $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

As reações que governam o mecanismo proposto encontram-se representadas nas seguintes equações (VARMA *et al.*, 2011):

- $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$

A partir dessas reações que se verifica o potencial ecológico da cal, pois devido ao processo de recarbonatação, a poluição gerada pela produção da cal no que se refere a descarbonatação da rocha é reabsorvida, além de retornar a ser uma material natural, ou seja, estável.

Como a cal tem função aglomerante, na construção civil é utilizada, geralmente, na composição de argamassas e a reação de carbonatação da cal na argamassa ocorre em dois processos: (i) um rápido período inicial quimicamente controlado pela taxa de colisões das moléculas gasosas com a superfície sólida, e (ii) um regime mais lento, controlado por difusão, em que a camada compacta do carbonato formado (CaCO_3 ou $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) retarda o avanço da reação (LEE, 2004; NIKULSHINA *et al.*, 2007; NIKULSHINA e STEINFELD, 2009).

Essa reação mais rápida ocorre pela presença da umidade do ar na forma de vapor de água e atua como um iniciador, catalisando a cinética da reação possivelmente devido à formação dos hidróxidos e/ou a presença de grupos hidroxilas na superfície do material, os quais interagem mais fortemente com o CO_2 (LEE, 2004; VAN BALEN, 2005; NIKULSHINA *et al.*, 2007). A presença de umidade é capaz de aumentar a capacidade de captura de CO_2 pelos óxidos, pois existe a formação de fissuras devido a uma constante decomposição/adsorção de água pelo hidróxido formado (HASSANZADEH e ABBASIAN, 2010; LINDÉN *et al.*, 2011; MANOVIC e ANTHONY, 2010).

Ainda com relação à umidade, Shih *et al.* (1999) verificaram que a reação de hidróxido de cálcio com CO_2 é bastante afetada pela umidade e pouco pela temperatura e a reação é proporcional a área superficial da cal. Para os compostos de cálcio, o carbonato formado reduz a taxa da reação com o tempo por tamponar a superfície e a presença de vapor de água leva a uma maior reatividade destes compostos (HASSANZADEH e ABBASIAN, 2010).

Em relação à reatividade dos óxidos de cálcio e de magnésio na formação de carbonatos, a mesma é mais efetiva para os compostos de cálcio. Allen *et al.* (2009) verificaram que uma camada de carbonatos se forma sobre a superfície e que a carbonatação em presença de água só é favorecida frente a adsorção da água para os compostos de cálcio. Com o aumento da concentração de MgO verifica-se que, de maneira geral, ocorre uma diminuição na capacidade de captura de CO_2 (ALBRECHT *et al.*, 2008).

Dobner *et al.* (1977) verificaram com dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) que, em ensaios com altas temperaturas, espécies de magnésio são inativas frente ao CO_2 , mas fornecem maior resistência e reatividade por dispersar os cristais de cálcio na

microestrutura e melhorar o transporte dos gases. Ou seja, apesar do MgO ser menos reativo para a carbonatação do que o CaO, o mesmo contribui para ativar a reação como um todo. No entanto, a menor concentração de cálcio na superfície reduz a conversão final devido à baixa reatividade do magnésio.

Em um estudo de adsorção de CO₂ por “*clusters*” de óxidos de cálcio e magnésio, Jensen *et al.* (2005) demonstraram que compostos de cálcio apresentam maior interação com o CO₂, semelhante ao observado com outros dados experimentais (ALBRECHT *et al.*, 2008; DOBNER *et al.*, 1977).

Para o óxido e o hidróxido de magnésio observa-se uma cinética mais lenta em sua reação com o CO₂ em relação aos compostos de cálcio (DOBNER *et al.*, 1977; JENSEN *et al.*, 2005; ALBRECHT *et al.*, 2008; KADOSSOV e BURGHHAUS, 2008; ALLEN *et al.*, 2009).

Verifica-se, ainda, que a cal tem dificuldade em se recarbonatar totalmente em condições normais de utilização. Cultrone *et al.* (2005) submeteram argamassas de cal à uma atmosfera rica em CO₂ por um ensaio acelerado e verificaram que 90% do material havia carbonatado. Os autores afirmam que sob condições ambientais naturais não pode alcançar o mesmo volume de carbonatação obtido com o ensaio forçado de atmosfera rica em CO₂. Os autores verificaram ainda que a velocidade de reação parece ser independente da concentração de CO₂ e depende em grande parte da reatividade da cal e do teor de água.

Como visto, a reação de carbonatação da cal não é instantânea. Devido a isso, o produto gerado pela reação que garante a resistência do produto formado demora para acontecer plenamente.

Como uma das etapas é relativa a difusão do gás CO₂ por meio do produto sólido formado e os processos nas construções estão sendo executados cada vez mais rápidos, não há tempo para a cal recarbonatar totalmente, pois muitas vezes processos como acabamento são antecipados para dar agilidade a obra, impedindo assim que o ciclo se feche totalmente.

Outro fator que contribui para a dificuldade de recarbonatação da cal é a execução de emboço/reboco muito espesso devido à falta de precisão dimensional na execução da estrutura e alvenaria. Isso dificulta o acesso do CO₂ às camadas mais profundas, retardando dessa forma o seu endurecimento.

2.2 PROPRIEDADES DA CAL HIDRATADA NA ARGAMASSA

O uso da cal hidratada nas argamassas resulta em uma série de consequências favoráveis, dentre elas: o aumento da resistência à penetração de água, resistência à compressão e a tração adequadas, aumento da resistência e compacidade com o tempo. A cal também eleva a plasticidade e a retenção de água da argamassa, melhora a trabalhabilidade, absorve melhor os acomodamentos estruturais iniciais. Todos esses benefícios garantem à argamassa maior durabilidade (GUIMARÃES, 2002).

A cal hidratada é constituída, basicamente, por hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2). O poder aglomerante da cal nas argamassas é garantido devido a quantidade desses óxidos na cal e quanto maior esse teor maior será aglomerante desse material. O poder aglomerante da cal se deve a recristalização dos hidróxidos e da reação química com o anidrido carbônico (CO_2). Os cristais envolvem os agregados e se entrelaçam formando uma malha resistente (GUIMARÃES, 2002).

A cal tem importante função como material constituinte da argamassa, porém, ainda existem produtos fornecidos ao mercado consumidor com problemas de qualidade, apesar da NBR 7175 (ABNT, 2003) especificar os requisitos a serem atendidos pelas mesmas (CUKIERMAN *et al.*, 2003).

Um dos parâmetros que verificam a qualidade da cal é o teor de anidrido carbônico (CO_2) presente no material, pois indica a eficiência de calcinação da matéria-prima e como esse produto foi armazenado. Para uma cal hidratada é importante que o teor de CO_2 seja baixo, pois o anidrido carbônico associado a cal corresponde para que parte dessa cal seja inerte atuando com agregado muito fino.

Outra característica importante relacionada a qualidade da cal hidratada é a presença de óxidos não hidratados em sua composição devido a hidratação incompleta da cal. A presença de óxidos não hidratados em excesso pode prejudicar o desempenho da cal, pois são altamente expansivos e podem causar protuberâncias na utilização em argamassas (CARASEK, 2010).

2.2.1 Trabalhabilidade

A utilização da cal na argamassa aumenta a coesão entre as partículas sólidas mantendo uma mesma relação de água/aglomerante com uma argamassa de cimento e areia, uma argamassa com cal tende a ser mais homogênea facilitando a trabalhabilidade (RAGO e CINCOTTO, 1995). Isso ocorre porque ela aumenta a mobilidade e a interação entre as partículas da pasta com diâmetros menores que 0,075 mm (SILVA e CAMPITELI, 2006).

A pasta assegura coesão ao sistema, além de lubrificação para o movimento dos agregados, permitindo assim, considerar que tais concentrações escoam como um fluido. Este efeito é devido principalmente à diminuição do contato entre os agregados (COSTA, 2006; PILEGGI, 2001). A Figura 9 apresenta a composição de uma argamassa colante, onde são apresentadas a fase pasta e a fase agregados.

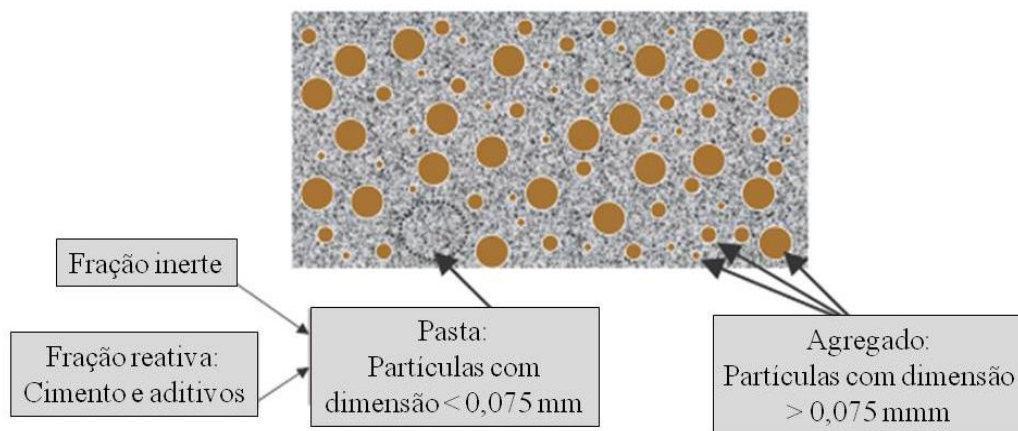


Figura 9 – Representação da microestrutura de argamassas colantes (COSTA, 2006)

No caso de argamassas mistas de cimento e cal, a cal hidratada compõe a fase pasta da argamassa que atua como lubrificante sólido, pois envolve o grão do agregado facilitando o espalhamento, ou seja, melhorando a trabalhabilidade da argamassa (GUIMARÃES, 2002). Com essa característica elas se tornam deslizantes e de fácil espalhamento sem separação da água ou segregação do material sólido da mistura, apresentando consistência viscosa.

Em relação à viscosidade dos materiais, um componente importante se refere à tensão de escoamento (τ_0), que representa a tensão necessária a ser aplicada a um determinado material para iniciar seu escoamento, representado pela curva 2 na Figura 10. Um fluido que apresenta este tipo de comportamento é chamado de fluido Bingham (PEREIRA, 2012). A tensão de escoamento deve ser relativamente alta, pois é importante que a argamassa uma vez aplicada na parede ou teto não deve escorrer, mas o coeficiente de viscosidade plástica deve ser baixo, de forma a facilitar o trabalho de adensamento e espalhamento (JOHN, 2003).

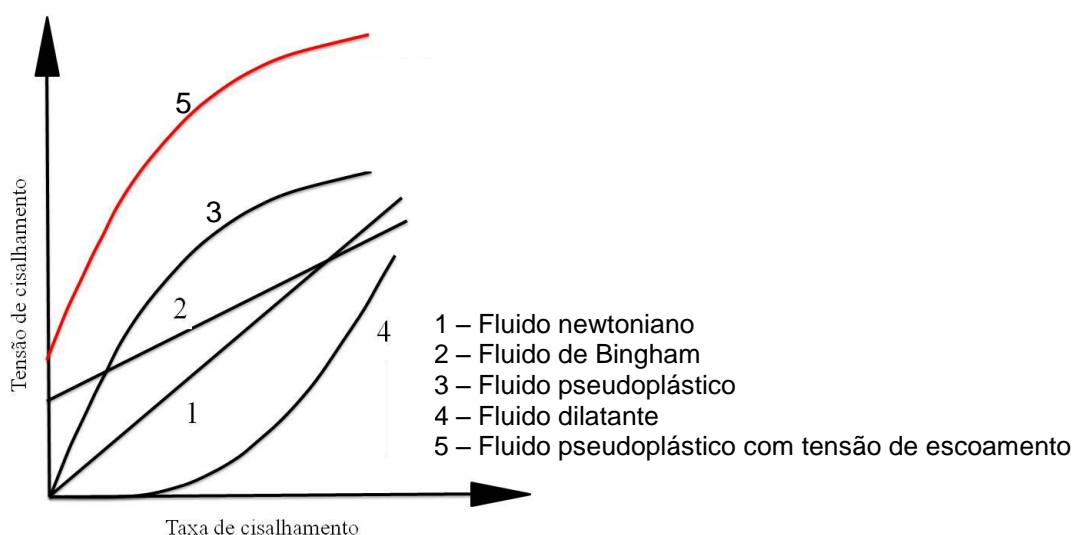


Figura 10 – Comportamento da tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento (HUNTER, 2001; BAUER, 2005).

Uma simples observação visual nas argamassas permite verificar a existência de uma tensão de escoamento, pois o material é capaz de suportar seu próprio peso o que induz a associar o comportamento das argamassas ao de um fluido de Bingham. Apesar disto as argamassas quando observadas em gráficos de torque versus rotação demonstram comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade da argamassa diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (PEREIRA, 2012).

A plasticidade da argamassa é garantida devido a cal ser um material muito fino e sua grande área específica, pois age com um lubrificante sólido entre os grãos. Essa característica também garante grande propriedade de retenção de água (GUIMARÃES, 2002). A área específica que se refere à soma das áreas dos grãos

de uma determinada amostra. Essa é caracterizada pela granulometria e pela forma do grão. A forma do grão pode se diferenciar muito de uma cal para outra, isso porque quando a cal virgem reage com a água ocorre uma “explosão” que pode produzir partículas de dimensões até menores que 0,1 micrômetros (GUIMARÃES, 2002).

Alguns autores estudaram a influência do tipo de cal na trabalhabilidade, concluindo que a dimensão das partículas de cal é a característica que mais afeta a trabalhabilidade das pastas de cal (RAGO e CINCOTTO, 1999). Observaram também que as cales dolomíticas necessitam de menos água de hidratação (70 a 80%) que as cales do tipo cálcica (100 a 130%).

Em relação aos agregados utilizados para produção de argamassa, a própria natureza dos agregados (fluviais ou britados) pode também influenciar a sua trabalhabilidade (SILVA, 2006). Para o autor, os finos associados aos agregados britados conduzem a um aumento da trabalhabilidade das argamassas com cal.

Ainda relacionado aos agregados, Garay *et al.* (2009) verificaram que argamassas com areia mais grossa necessitam de mais cal para manter adequada trabalhabilidade quando comparadas a argamassas com areia mais fina. Os autores verificaram também que argamassas com maior teor de cal apresentam maior deslocamento máximo no ensaio Squeeze Flow.

Estes resultados mostram a diferença de comportamento comparativamente às argamassas de cimento, onde se observa que a utilização de agregados britados aumenta a viscosidade das argamassas, enquanto apresentam uma quantidade substancial de finos (10 a 25%) que conduz a um aumento da fricção entre as partículas (WESTERHOLM *et al.*, 2008).

2.2.2 Retenção de água

A retenção de água tem grande influência na trabalhabilidade das argamassas, sendo esse fator muito importante. A cal tem grande poder de retenção de água que é comprovado por vários métodos de ensaio de base empírica e também pelos artesãos (JOHN, 2003). Essa propriedade também é importante com

relação ao sistema base/revestimento, pois o uso da cal em argamassas evita a sucção excessiva da água pela base (RAGO e CINCOTTO, 1995).

A granulometria da cal favorece a maior retenção de água da argamassa e também a hidratação do cimento. Isso devido as pequenas dimensões das partículas de cal favorecendo o endurecimento e a aderência da argamassa ao substrato (QUARCIONI e CINCOTTO, 2005). Sabe-se que a cal carbonatada possui uma solubilidade pequena, minimizando o efeito de lixiviação de argamassas com cal como possibilidade de percolação da água. (AGOPYAN, 1985).

A retenção de água na utilização de cal hidratada favorece a manutenção da trabalhabilidade da argamassa, pois segundo Carasek (2010) a retenção de água retarda a evaporação de água para o ambiente tornando-a utilizável por mais tempo. Também favorece a perda excessiva de água para o substrato e para o ambiente quando aplicada que pode prejudicar a aderência da argamassa.

Green *et al.* (1999) comprovaram a elevada capacidade de retenção de água das argamassas de cal, quando comparadas com argamassas de cimento. Estes autores observaram que a adição de uma pequena quantidade de cimento a argamassas à base de cal reduz de forma significativa a capacidade de retenção de água destas.

Morales e Tristão (2011) realizaram um estudo de cales de mercado e verificaram que a cal CH-I do seu estudo teve maior retenção de água do que as CH-III estudadas. Cincotto *et al.* (2001) verificaram que entre uma cal cálcica e outra dolomítica a primeira reteve mais água que a segunda.

2.2.3 Endurecimento

O endurecimento da cal hidratada na argamassa inicia-se com a secagem da água em excesso, que se segue pelo endurecimento por carbonatação, quando o hidróxido de cálcio reage com o dióxido de carbono para formar carbonato de cálcio (JOHANNESSON e UTGENANT, 2001). É pela carbonatação que acontece o aumento da resistência.

Sendo necessária a absorção de CO_2 do ar para o endurecimento da cal, esta não endurece submersa em água. Este mecanismo de endurecimento explica o nome geralmente atribuído a este aglomerante (cal aérea) contrariamente à outra variedade (a cal hidráulica) que endurece principalmente por ação da água. O endurecimento que depende do ar atmosférico é muito lento, pois as camadas espessas no interior mantêm-se frescas durante longo tempo. Assim, ao adicionar água à cal aérea, obtém-se uma pasta que vai endurecendo lentamente ao ar. A pasta de cal é muito pouco permeável, mantendo-se por isso cinco ou seis semanas sem se recarbonatar. Em certos monumentos muito antigos, as argamassas à base de cal aérea ainda se mantêm moles no seu interior, pois a camada de CaCO_3 que se forma à superfície não deixa penetrar o CO_2 , impedindo a recarbonatação no interior (COUTINHO, 2006).

Sendo uma reação exotérmica, com a dilatação ligada à liberação de calor durante o endurecimento, pode causar fissuração por retração. Por isso a incorporação de areia, para reduzir a possibilidade de retração da pasta de cal, dividindo-a em pequenas frações e permitindo a entrada do ar necessário para a carbonatação. A areia deve ser siliciosa ou calcária, limpa e isenta de argila, para evitar contaminação e pelo fato de algumas argilas serem expansivas e poderem provocar protuberâncias e descolamentos (BAUER, 1987).

De acordo com Lawrence *et al.* (2007), o processo de carbonatação influencia a porosidade das argamassas de cal, observando-se um aumento do volume de poros com $0,1 \mu\text{m}$ de diâmetro quando da transição da fase de portlandita para a fase de calcita. Como estes poros não participam na carbonatação isso dificulta o acesso de CO_2 , explicando assim o porquê do processo de carbonatação se arrastar durante vários anos.

2.2.4 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade de uma argamassa é importante em relação ao desempenho dos revestimentos ao longo do tempo. Esse comportamento envolve propriedades físicas, como relativas ao transporte de massa e calor, e mecânicas. Os esforços mecânicos presentes em argamassas podem incluir impactos e de

abrasão e eventuais esforços de tração perpendicular ao plano (esforço de arrancamento), e esforços cíclicos de cisalhamento na interface da argamassa de revestimento e as alvenaria e estruturas devido à movimentação (JOHN, 2003).

Estes esforços cíclicos têm como origem molhagem e secagem das argamassas ancoradas em uma base que não se deforma, gradientes térmicos entre a base e o revestimento, deformações do edifício por cargas de vento, entre outros (VERHOEF e VAN ZIJL, 2002). A estes esforços cíclicos devem ser somados esforços como oriundos da fluência e retração da estrutura, retração por secagem e carbonatação das argamassas. São estes esforços cíclicos que provocam danos progressivos na argamassa, na base e especialmente na comparativamente mais frágil interface entre a argamassa e a base, reduzindo progressivamente a resistência ao cisalhamento e aderência (Figura 11).

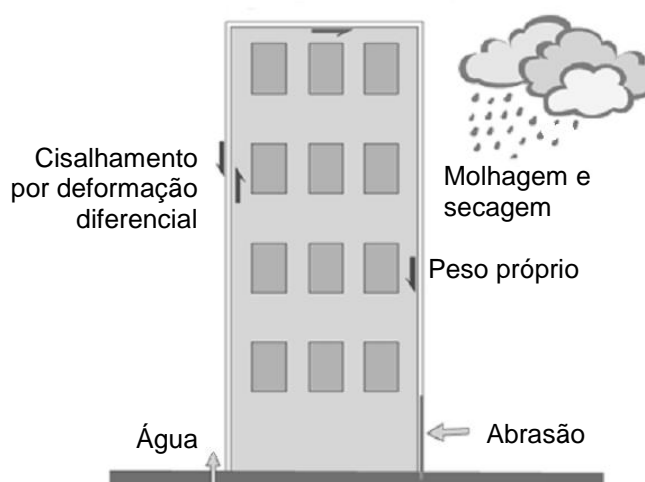


Figura 11 – Esforços sobre a argamassa de revestimento externo (JOHN, 2003).

2.2.5 Porosidade

Nas argamassas com cal hidratada, a maior resistência mecânica está associada a argamassas mais porosas, pois facilitam o processo de carbonatação (RATO, 2006).

Heikal *et al.* (2000), verificaram em seus estudos que a adição de cal hidratada diminui a porosidade total, com a formação de uma estrutura mais densa e aceleração da taxa de hidratação do cimento.

Por outro lado Mosquera *et al.*(2002) verificou que a adição de cal em argamassas de cimento aumenta significativamente a porosidade total e também leva ao aparecimento de poros maiores.

Silva (2006), em um estudo relativo a areias naturais e britadas, verificou que para argamassas que continham maior quantidade de cal em sua formulação, apresentavam menor densidade de massa tanto no estado fresco quanto no estado endurecido. Ainda segundo o autor, essa diminuição de densidade de massa se deve pelo aumento do índice de vazios provocado pela necessidade de maior quantidade de água em uma argamassa com maior teor de cal.

Quarcioni e Cincotto (2005) verificaram que com o aumento do teor de cal a porosidade da argamassa aumenta. Por ensaio de microtomografia (micro-CT) Mattana e Costa (2012) verificaram que argamassas com maior teor de cal possuem maior porosidade total do que argamassas com menor teor de cal. Verificaram também maior porosidade aberta, ou seja, poros conectados, evidenciando assim que argamassas com maior teor de cal tendem a serem mais permeáveis. Salienta-se que o estudo de Mattana e Costa (2012) foi realizado em argamassas com idade de 28 dias.

Argamassas à base de cal possuem um volume alto de poros grandes, deixando a parede respirar constantemente (KANAN, 2008). Esse processo impede a condensação da umidade nos ambientes, bem como a desagregação das alvenarias pela cristalização dos sais no interior da parede. Argamassas com cal atuam como material de sacrifício e seu comportamento protege a estrutura do prédio contra possíveis agressões e processos de deteriorações (KANAN, 2008).

Cincotto *et al.*(2001) constataram a similaridade da porosidade quando comparado uma argamassa com cal cálcica com uma com cal dolumítica. Cincotto *et al.* (2010b) também verificaram que não existe diferença de porosidade entre uma argamassa com cal cálcica e outra com cal dolomítica.

Em outro estudo foi verificado que argamassas de cal com maior porosidade apresentaram resistência mecânica maior do que argamassa de cal com menor porosidade. Os autores justificam que provavelmente é devido a maior carbonatação pela facilidade do CO₂ penetrar na estrutura (LANAS e ALVAREZ, 2004).

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização eficiente de um material permite que todas as suas características sejam verificadas e, dessa forma, que o mesmo possa ser utilizado em sua plenitude, contemplando todos seus benefícios. Novas técnicas de caracterização possibilita que novas características sejam observadas abrangendo o campo de utilização de um material.

No que se refere à cal hidratada, os ensaios atualmente utilizados para a sua caracterização, apesar de eficientes, não permitem explorar as características importantes da cal para o seu emprego em argamassas.

2.3.1 Ensaios especificados pela ABNT para a cal hidratada para argamassas

A norma aplicada para a classificação da cal hidratada NBR 7175 (ABNT, 2003) surgiu a partir da ASTM C-110 de 1976 e com alguns ajustes, rege as especificações para cal hidratada (RAGO e CINCOTTO, 1999). Apesar de alguns ajustes, não ocorreram grandes mudanças até as normas que regem atualmente, principalmente aos ensaios que fornecem os resultados para essa classificação. Alguns equipamentos para esses ensaios nem mesmo são produzidos para comercialização. Dessa forma propõe-se a consideração de ensaios mais modernos que possam, a princípio, complementar os ensaios normatizados e que com a prática de utilização e com a difusão das novas técnicas para cal hidratada, possam ser normatizados para análise da cal.

A

Tabela 4 apresenta as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) aplicadas a cal hidratada para construção civil.

A comissão de estudos CE 18:100.06 Comissão de Estudos de Cal da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) está realizando a revisão dessas normas aplicadas à cal na construção civil. Algumas particularidades relatadas pela comissão em relação aos ensaios aplicados para cal estão consideradas na descrição dos ensaios.

Tabela 4: Lista de normas aplicadas para cal hidratada na construção civil.

Título	Código	Ano
Cal hidratada para argamassas - Requisitos	ABNT NBR 7175	2003
Cal virgem e cal hidratada - Análise química	ABNT NBR 6473	2003
Cal hidratada para argamassas - Determinação da plasticidade	ABNT NBR 9206	2003
Cal hidratada para argamassas - Determinação da estabilidade	ABNT NBR 9205	2001
Cal hidratada para argamassas - Determinação da capacidade de incorporação de areia no plastômetro de Voss	ABNT NBR 9207	2000
Cal hidrata para argamassas - Determinação de retenção de água - Método de ensaio	ABNT NBR 9290	1996
Cal hidratada para argamassas - Determinação da água da pasta de consistência normal	ABNT NBR 14399	1999
Cal virgem e cal hidratada - Retirada e preparação de amostra - Procedimento	ABNT NBR 6471	1998
Cal hidratada para argamassas - Determinação da finura	ABNT NBR 9289	2000

A seguir uma breve explicação sobre peculiaridades de cada norma.

ABNT NBR 6473 (2003), *Cal virgem e cal hidratada – Análise química*: esta norma prescreve os métodos para as determinações de umidade, perda ao fogo, sílica mais resíduo insolúvel, óxido de alumínio, óxido férrico, óxido de cálcio total, óxido de magnésio total, anidrido sulfúrico, anidrido carbônico, óxido de manganês total, anidrido fosfórico, óxido de cálcio disponível em cal virgem e cal hidratada. A análise química permite verificar a composição mineralógica, o grau de pureza, parâmetros da produção da cal e conservação do produto (QUARCIONI, 2008). Para execução de todas as determinações dessa norma são necessários oitenta e nove reagentes. Assim a composição de todos os reagentes juntamente com cada processo de terminação demanda tempo e técnico treinado. A Comissão de Estudos de Cal (CE 18:100.06, 2013) verificou uma grande dispersão dos resultados obtidos pelos laboratórios participantes do programa interlaboratorial, que exemplifica, principalmente, vícios de execução de cada laboratório e/ou técnico.

ABNT NBR 9205 (2001), *Cal hidratada para argamassas - Determinação da estabilidade*: esta norma prescreve o método para determinação da estabilidade de cal hidratada para argamassas, mediante observação visual. Sendo um ensaio muitas vezes subjetivo e que necessita de areia padrão (material de referência para execução de ensaios) para sua execução. Também foi discutido pela Comissão de Estudos de Cal (CE 18:100.06, 2012a) que apesar de ser um ensaio de simples execução, poucos laboratórios contemplam o mesmo em sua rotina de ensaios.

ABNT NBR 9206 (2003), *Cal hidratada para argamassas - Determinação da plasticidade*: prescreve o método para determinação da plasticidade da cal hidratada para argamassas, empregando-se o plasticímetro de Emley. Este procedimento necessita de um aparelho (plasticímetro de Emley) que não é mais encontrado para comercialização. A Comissão de Estudos de Cal (CE 18:100.06, 2012a; 2012b) propôs a utilização de um novo método para verificação da plasticidade, o ensaio reológico Squeeze Flow, que será descrito no item 2.3.2 Técnicas complementares.

ABNT NBR 9207 (2000), *Cal hidratada para argamassas - Determinação da capacidade de incorporação de areia no plastômetro de Voss*: que permite determinar a quantidade máxima de areia padrão que pode ser misturada a uma cal hidratada para argamassas, sem prejudicar as características de trabalho da mistura resultante. O ensaio também necessita de areia padrão e um equipamento que não é mais encontrado.

ABNT NBR 9289 (2000), *Cal hidratada para argamassas - Determinação da finura*: norma que prescreve a finura da cal hidratada através de resíduos em peneiras. Esse ensaio verifica a finura da cal em apenas duas frações, na peneira de abertura de 0,6mm e na de 0,075mm, sendo um ensaio importante para controle de produção, mas que não caracteriza a granulometria do material. Uma peculiaridade dessa técnica é que ela depende da habilidade do operador que executa o ensaio, podendo desta forma resultar numa alta dispersão de resultados caso o ensaio não seja cuidadosamente executado. Outro fator que pode influenciar o resultado é o fato desse ensaio ser executado com pressão de água sobre as peneiras pelo jato de água. Esse jato pode fornecer energia suficiente para quebrar grãos e descaracterizar a granulometria da amostra. Por fim, a maior dificuldade desse ensaio é sua faixa de caracterização, pois ele apresenta um resultado em duas faixas, na peneira nº 30 (0,600mm) e na peneira nº 200 (0,075mm), sendo essas faixas pouco significantes para caracterização. Em termos de classificação como a norma descreve e para controle de fabricação, pode ser um ensaio útil, mas não caracteriza a cal com uma curva granulométrica. O ensaio de finura apresenta apenas dois valores de resultados, pois mostra como o material é apenas nesses dois pontos. Para melhor compensação desse material em argamassa é importante que se tenha um perfil granulométrico e a partir dessa curva recolher dados que podem representar melhor o material. A Comissão de Estudos de Cal (CE

18:100.06, 2012c) apresentou resultados de curvas granulométricas de cal obtidas por granulometria a laser, onde verificou-se que a atual caracterização, apesar de ser eficiente em relação ao controle de qualidade em fábrica, não caracteriza de maneira efetiva o perfil granulométrico da cal

ABNT NBR 9290 (1996), *Cal hidratada para argamassas - Determinação de retenção de água*: que prescreve o método de retenção de água com funil de Buchner modificado. Ensaio que também necessita de areia padrão, o equipamento é facilmente encontrado, pois é o mesmo ensaio aplicado para argamassas pela norma ABNT NBR 9290.

2.3.2 Técnicas complementares

Como em alguns ensaios existe a dificuldade de aquisição de equipamento, é necessário buscar alternativas para a análise da cal hidratada. A simplicidade de alguns ensaios, que não caracterizam de maneira eficiente a cal, também gera a necessidade de se utilizar ensaios que caracterizem melhor o material.

Algumas técnicas que podem ser aplicadas para a caracterização da cal estão listadas a seguir:

- a) Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX);
- b) Difractometria de Raios-X (DRX);
- c) Análise Termogravimétrica (TG);
- d) Granulometria a laser;
- e) Área específica por BET;
- f) Massa Unitária (MU) e Massa Específica (ME);
- g) Squeeze Flow.

A Comissão de Estudos de Cal (CE 18:100.06) também sugere a inclusão de novos ensaios para caracterização de cal hidratada, mas com a necessidade de maiores estudos para a verificação dos resultados. Dentre os ensaios comentados pela comissão destacam-se a análise termogravimétrica, a granulometria a laser e o

Squeeze Flow. Tais ensaios já foram comentados nas reuniões de revisão, apresentando suas vantagens, mas ao mesmo tempo, mostrando a necessidade de verificação de resultados. Esse trabalho de dissertação visa também contribuir com dados para essa comissão.

2.3.2.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A FRX é uma técnica analítica que possibilita a determinação da composição de amostras sólidas. O ensaio analisa qualitativamente e quantitativamente a composição química das amostras. A técnica consiste na exposição da amostra a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente característica de cada elemento resultante da interação da radiação com o material da amostra. Os elementos que compõem a amostra são excitados por uma fonte primária de radiação, que passam a emitir uma radiação com comprimentos de onda característicos de cada elemento (raios-X fluorescentes). Através de um detector apropriado, pode-se medir este comprimento de onda e, conseqüentemente, identificar os elementos. Como a intensidade dos raios-X fluorescentes é proporcional à concentração a cada desses elementos, pode-se, portanto, quantificar estes elementos.

A vantagem de utilização do FRX é em relação à simplicidade de preparação das amostras. As amostras já pulverizadas podem ser fundidas ou prensadas e diretamente ensaiadas. A dificuldade desse método é que para efetuar qualquer análise quantitativa, é necessário preparar um método, que inclui a preparação de amostras padrões e estabelecimento de condições instrumentais. De qualquer maneira, depois de calibrado esse ensaio tem execução mais rápida que o ensaio de análise química por titulação.

2.3.2.2 Difratometria de Raios-X (DRX)

O ensaio identifica as fases cristalinas do material, dessa maneira verifica os componentes da fase anidra do material.

A difratometria de Raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos e sua principal aplicação refere-se à identificação de fases minerais presentes nas amostras. O difratômetro é um instrumento para o estudo de materiais através da maneira que estes difratam raios-X de comprimento de onda conhecido. A Figura 12 demonstra o arranjo básico do instrumento.

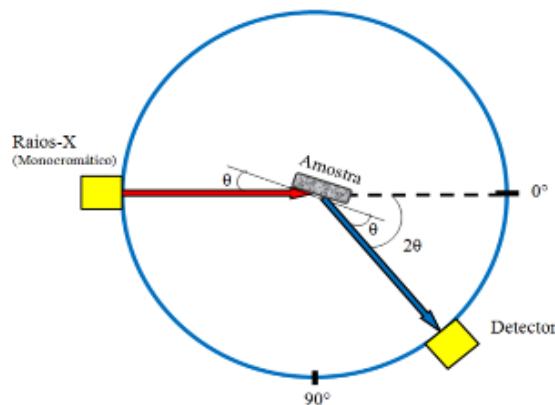


Figura 12 – Arranjo básico de um difratograma de raios X (GEMELLI, 2001).

Para a realização das medidas, feixes de raios x são lançados na amostra, que dependendo do tipo de cristal de cada mineral devolve o raio a um determinado ângulo. Como cada mineral apresenta composição cristalográfica diferente, cada ângulo caracteriza um mineral presente na amostra. Segundo da lei de Bragg, representada por $\lambda = 2d \sin(\theta)$, os raios são difratados pela amostra em ângulos que dependem da estrutura cristalina da mesma, com isso tem-se:

- λ = comprimento de onda do feixe monocromático incidente;
- d = distância entre dois planos de átomos quaisquer de um cristal;
- θ = ângulo de difração ou de incidência do feixe monocromático.

Na interpretação são comparados os valores de "d" com os dados de referência. O resultado obtido é em um gráfico que indica picos característicos de cada espécie química como mostra a Figura 13, que apresenta um difratograma de cal hidratada, onde apresenta os picos característicos dos componentes presentes na amostra.

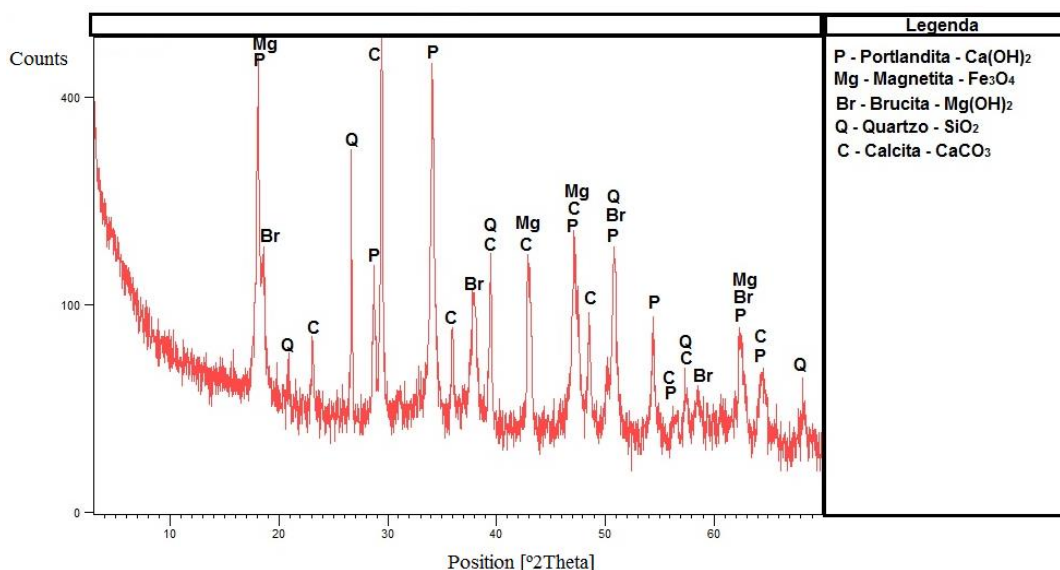


Figura 13 – Difratoograma de cal hidratada.

Os resultados desse ensaio complementam a análise química indicada na NBR 7175 (2003), verificando as fases anidras das amostras como o calcário ou dolomita (CaCO_3 ou $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$), os hidróxidos (Ca(OH)_2 e Mg(OH)_2), eventualmente os óxidos (CaO e MgO) e porventura impurezas em forma de cristais.

Tem a finalidade de complementar a análise química e verificar a origem mineralógica da cal hidratada.

2.3.2.3 Análise Termogravimétrica (TG)

A técnica consiste na determinação das variações de massa da amostra durante um aquecimento programado, indicando qualitativamente e quantitativamente a fração volátil resultante da decomposição de espécies químicas inorgânicas e orgânicas, além da umidade existente. A amostra é aquecida gradativamente com uma taxa pré-estabelecida sobre uma balança, em atmosfera definida, registrando-se continuamente a variação de massa do material. O equipamento basicamente consiste em um forno e uma balança, o que permite a pesagem durante o aquecimento.

Em um texto apresentado à Comissão de Estudos de Cal da Associação Brasileira de Normas Técnicas (CE 18:100.06, 2012a) a Professora Maria Alba Cincotto explicou a respeito da análise termogravimétrica para cal.

No ensaio amostra é aquecida num ambiente cuja temperatura varia de uma maneira pré-determinada. A Figura 14 ilustra a curva que se obtém de perda de massa em função do tempo. Cada patamar corresponde a uma reação de decomposição térmica, melhor quantificada pela curva diferencial. Na curva TG a massa da amostra permanece constante até a temperatura T_i , quando se inicia a transformação térmica, finalizando em T_f . O patamar inicial corresponde a total de massa inicial (100%) da amostra e o final ao seu resíduo após a perda de massa no ensaio. (CINCOTTO, 2012)

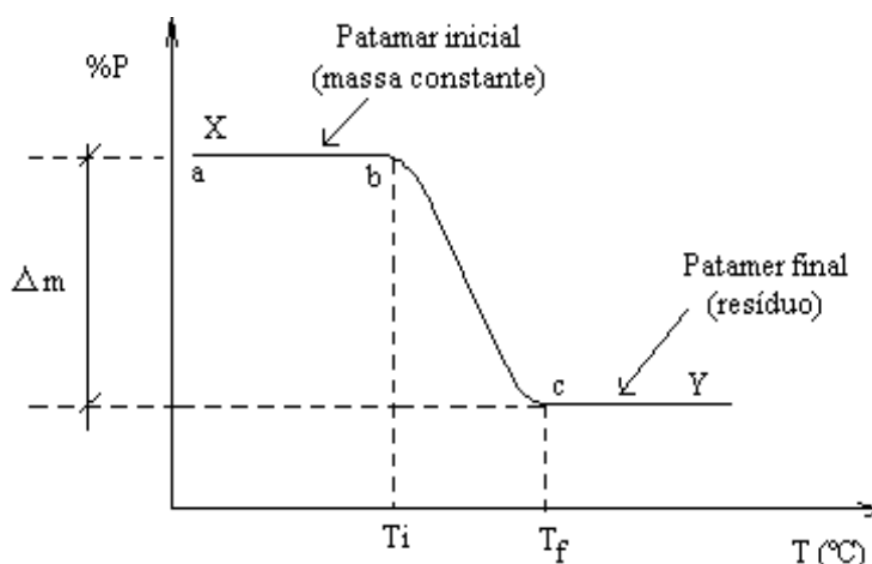


Figura 14 – Perfil da curva Termogravimétrica ou curva TG. (CINCOTTO, 2012)

A curva termogravimétrica derivada (DTG), são substituídos os degraus de perda de massa observados nas curvas TG por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa correspondente à reação de decomposição térmica da amostra (Figura 15) (CINCOTTO, 2012).

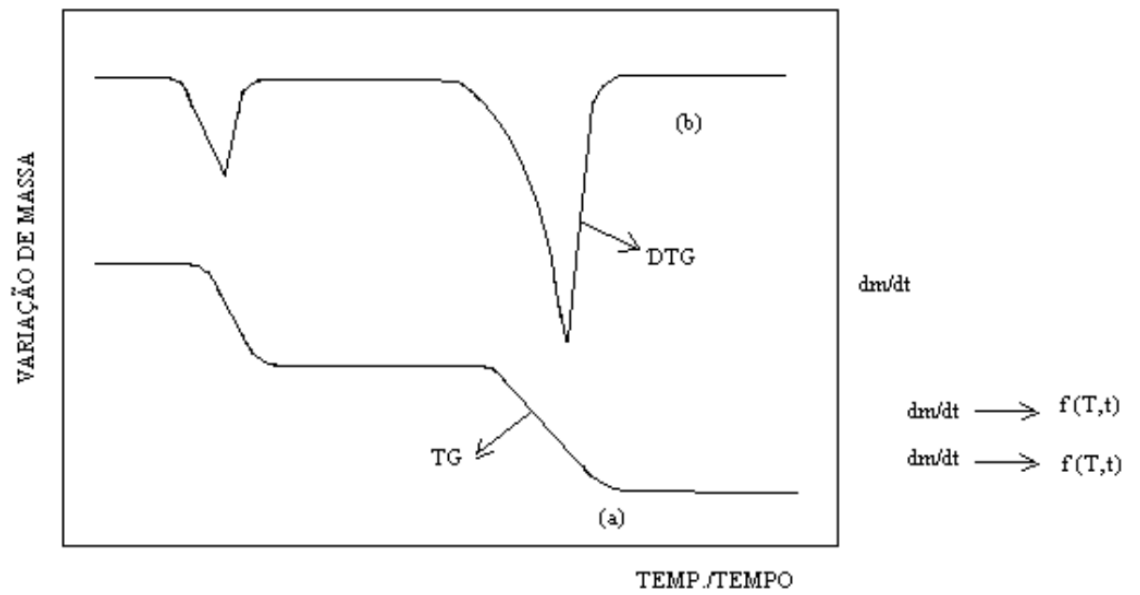


Figura 15 – Perfil da curva DTG com a correspondente curva TG. (CINCOTTO, 2012)

Na Figura 16 e na Figura 17 são apresentados dois exemplos de curva do ensaio de TG para uma cal CH-I e para uma cal CH-III referentes ao estudo de Quarcioni (2008) apresentados por Cincotto (2012).

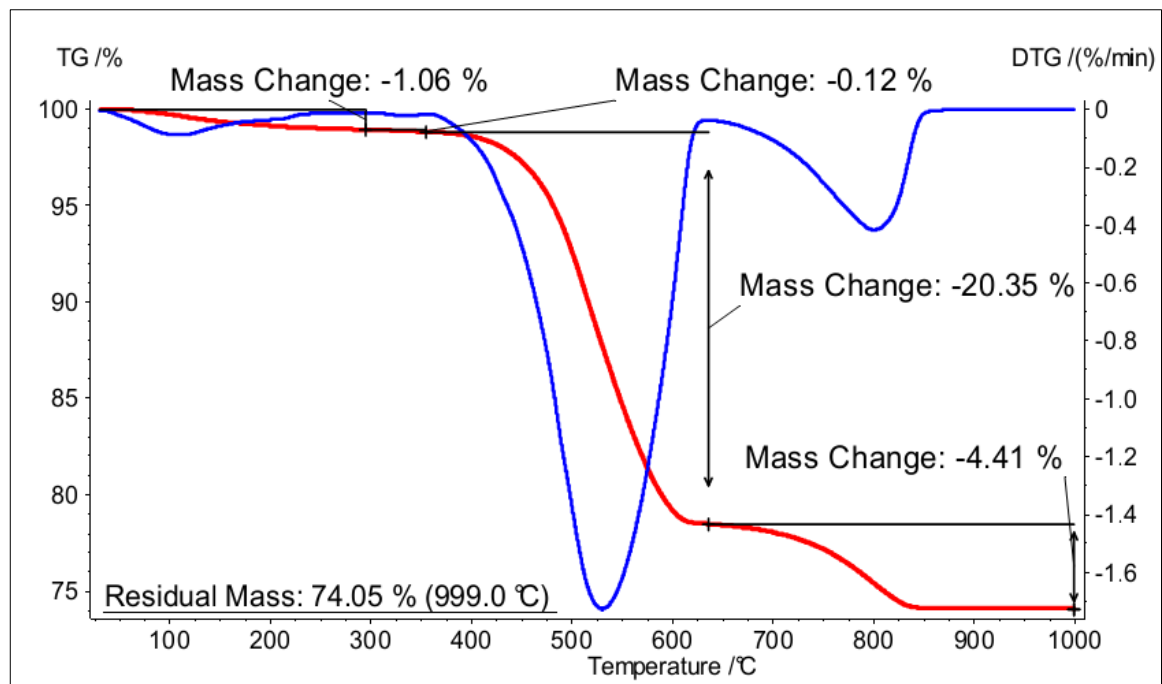


Figura 16 – Curva TG/DTG da cal CH-I (QUARCIONI, 2008).

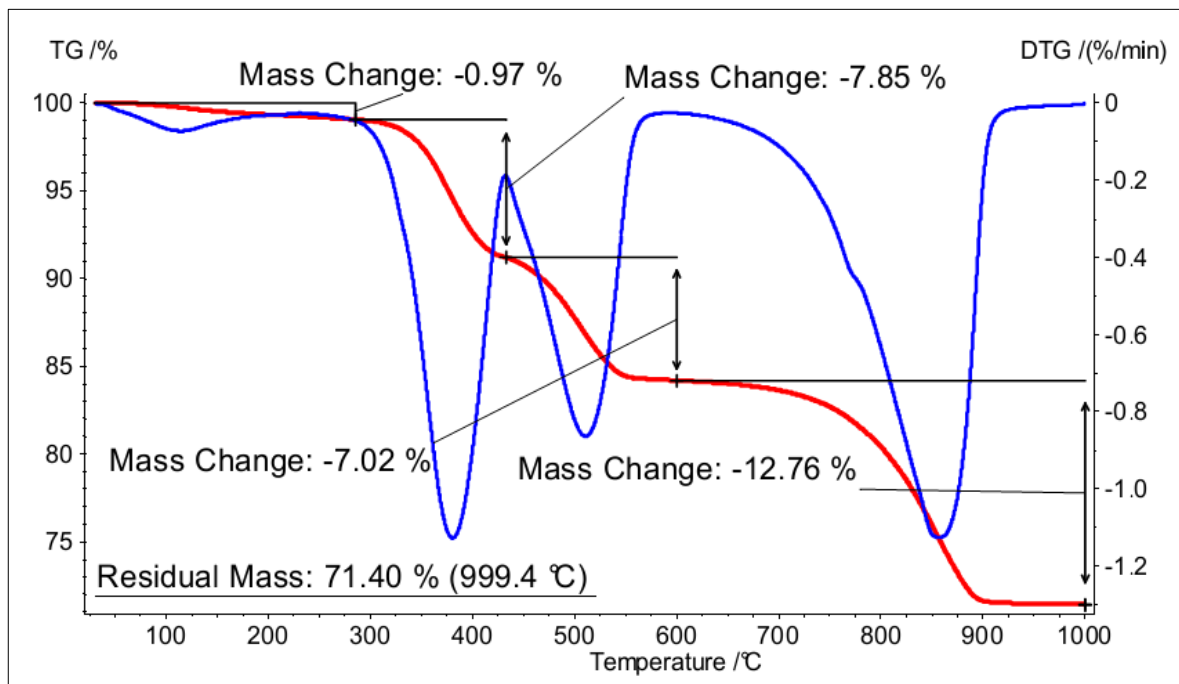
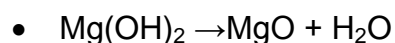


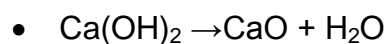
Figura 17 – Curva TG/DTG da cal CH-III (QUARCIONI, 2008).

Com relatado por Cincotto (2012) ao CE 18:100.06, para a cal hidratada ocorrem várias reações de perda de massa em sequência e, por não ocorrerem em temperatura muito próximas, a separação de seus patamares de massa constantes são bem declarados no gráfico.

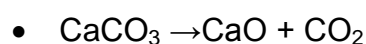
Na cal CH III, na faixa de temperatura entre 350 °C e 400 °C há decomposição da brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



Decomposição da portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ constituinte das duas cales, entre 500 °C e 550 °C:



Decomposição da calcita CaCO_3 presente nos três ligantes:



Em ambas as cales ocorreu perda de massa de aproximadamente 1%, próximo a temperatura de 100 °C, isso devido à evaporação de água superficialmente adsorvida a cal por possui alta área específica (CINCOTTO, 2012).

A partir dos valores de perda de massa obtidos na curva DTG e considerando-se as equações químicas vinculadas aos fenômenos térmicos, o teor calculado estequiométrico, segundo as equações 1, 2, e 3 estão indicados na Tabela 5.

Tabela 5: Espécies químicas determinadas para os constituintes das cales, a partir das perdas de massa (Δm) das curvas DTG. (CINCOTTO, 2012)

Material	Parâmetros de composição (%), em função das faixas de temperatura de perda de massa (°C)					Perda de massa total (%)
Cal CH-I	EQ	Água de adsorção	Mg(OH) ₂ (1)	Ca(OH) ₂ (2)	CaCO ₃ (3)	25,94
	°C	30-295	295-355	355-635	635-1000	
	%	1,06	0,29	83,7	10,0	
Cal CH-III	EQ	Água de adsorção	Mg(OH) ₂ (1)	Ca(OH) ₂ (2)	CaCO ₃ (3)	28,60
	°C	30-285	285-433	433-600	600-1000	
	%	0,97	25,4	28,9	28,8	

(1) % Mg(OH)₂ = $\Delta m \times 3,24$; (2) % Ca(OH)₂ = $\Delta m \times 4,11$; (3) % CaCO₃ = $\Delta m \times 2,27$.

Dessa maneira complementa-se o FRX com determinação do anidrido carbônico (CO₂) volatilizado pela amostra.

2.3.2.4 Granulometria a laser

Fornece o perfil de distribuição e de frequência de diâmetro do material. O conhecimento da distribuição granulométrica permite a avaliação do potencial de ocorrência de fenômenos de superfície. O comportamento no estado fresco pode ser diretamente influenciado pela distribuição granulométrica, além da forma da partícula (QUARCIONI, 2008). Atualmente a classificação quanto à finura da cal hidratada é verificada em apenas duas faixas de abertura de peneiras (0,075 mm e 0,600 mm) que não define um perfil granulométrico para a cal hidratada.

A Figura 18 mostra resultados de granulometria a laser realizados e por Quarcioni (2008) para o cimento, cal CH-I, cal CH-III e a fração filler da cal CH-III.

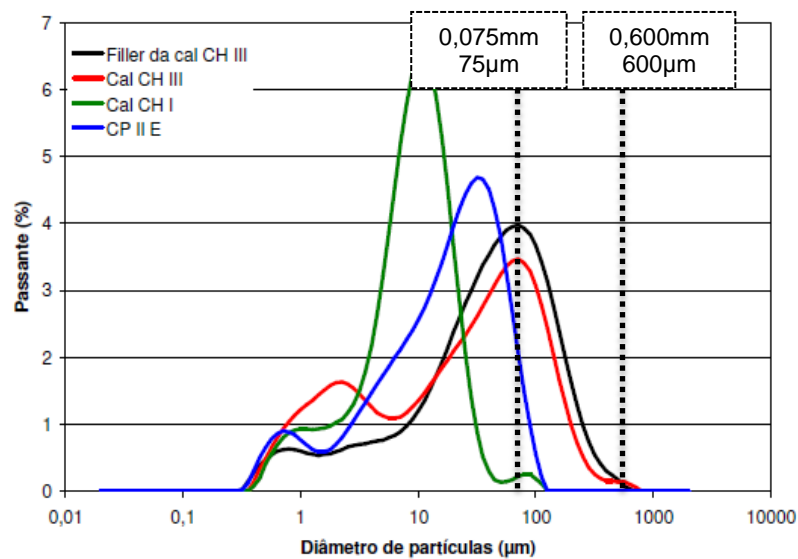


Figura 18 – Distribuição discreta da granulometria a laser do cimento, cal CH-I, cal CH-III e a fração filler da cal CH-III (QUARCIONI, 2008).

Pelas curvas apresentadas na Figura 18 observa-se que uma cal CH-I apresenta granulometria mais fina do que uma cal CH-III. Independentemente disso, ao ser indicado as aberturas das peneiras (0,075 mm e 0,600 mm) do ensaio de finura verifica-se que uma quantidade considerável da cal não é caracterizada. Observa-se, também, que o ensaio de finura apresenta resultado de apenas dois pontos dessa curva. Dessa forma o material é melhor representado a partir da granulometria a laser.

2.3.2.5 Área específica por BET

Fornece a área detectável da superfície do sólido em pó por unidade de massa. Assim como a granulometria tem significativa interferência no comportamento reológico. Nos ensaios tradicionais normatizados, essa análise não é verificada e pode ser bastante diferente de uma cal para outra.

Segundo Romagnoli *et al.* (2013) o método de BET fornece resultados satisfatórios para controle de qualidade da cal hidratada. No estudo foi verificada elevada reprodutibilidade de área superficial específica BET foi obtido independentemente do método de secagem, apresentando resultados que variaram de 7,7 a 14,2 m²/g .

Quarcioni (2008) verificou para uma cal CH-I (cálcica) uma área específica de 9,2 m²/g e para uma cal CH-III (dolomítica) área específica de 10,8 m²/g.

2.3.2.6 Massa Unitária (MU) e Massa Específica (ME)

A massa específica é um valor característico do material. Assim, por se tratar de um mesmo material, esses valores devem apresentar similaridade e estar na ordem de 2,3 a 2,9 g/cm³. A massa unitária que também é um valor característico do material, tem que estar na ordem de 0,30 a 0,65 g/cm³ e poderá servir de parâmetro para uma avaliação do material quanto ao empacotamento dos grãos (GUIMARÃES, 2002).

São ensaios de fácil execução e podem dar uma resposta rápida em relação à característica do material.

Valores de massa unitária também são importantes para procedimentos de dosagem, já que a maioria das dosagens em canteiro de obras é executada em volume.

2.3.2.7 Squeeze Flow

Para análise do comportamento reológico de pastas e argamassas pode ser utilizado o ensaio de Squeeze Flow. Esse ensaio tem fornecido resultados satisfatórios, sensíveis e versáteis (CARDOSO *et al.*, 2005). Isso possibilita verificar minuciosas influências entre os diferentes constituintes presentes em pastas e argamassas.

Apresenta-se na Figura 19 a exemplificação deste ensaio reológico. É definido uma velocidade constante de deslocamento para a punção que associado à uma célula de carga comprime a amostra. A célula de carga tem como leitura a reação desse material à esse deslocamento. Dessa forma é possível representar esse ensaio com um gráfico de carga *versus* deformação.

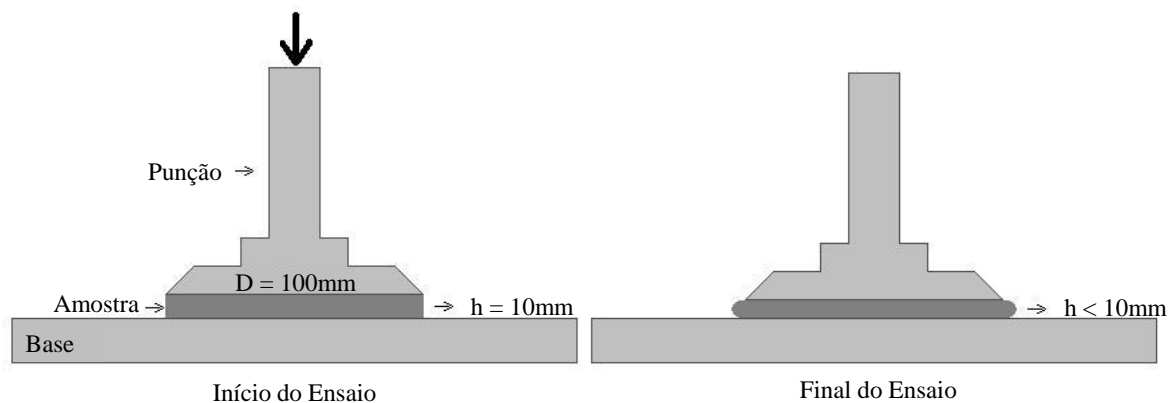


Figura 19 – Esquematisação do ensaio Squeeze Flow.

Esse ensaio é executado em uma prensa universal de ensaios como mostra a Figura 20.



Figura 20 – Prensa universal para execução do ensaio Squeeze Flow.

De acordo com Cardoso, Pileggi e John (2005) um resultado típico do ensaio de Squeeze Flow apresenta três regiões (Figura 18). Segundo os autores, a região I é caracterizada pela deformação elástica do material, está relacionado provavelmente com a tensão de escoamento do material. A região II é o estágio de deformação plástica e/ou viscosa dependendo das suas características. Nesta etapa o material é capaz de sofrer grandes deformações sem aumento significativo da força necessária para o deslocamento, o que aparenta ser um comportamento apropriado para aplicação e espalhamento de argamassas. Na região III, no qual o

material é submetido a grandes deformações, pode ocorrer um aumento expressivo da carga necessária para o deslocamento do mesmo, ou seja elevação acentuada do enrijecimento. A aproximação das partículas de um sistema submetido a grandes deformações gera forças restritivas ao fluxo devido à maior interação (*strain-hardening*) entre as partículas também chamado de embricamento. O gráfico com as regiões citadas e o perfil típico da curva está apresentado na Figura 21.

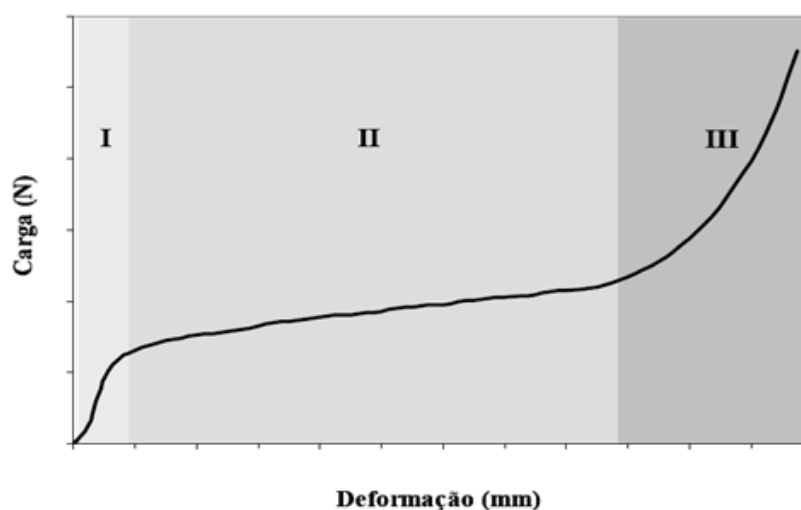


Figura 21 – Perfil típico da curva obtida no ensaio Squeeze Flow (CARDOSO et. al ; 2005).

Em relação à configuração do ensaio, são utilizados punções de 2" (50,8mm) e 4" (101,6mm) dependendo da granulometria e dos equipamentos utilizados (CARDOSO, 2009).

Em função da fluidez do material é necessário o confinamento da amostra com um anel de PVC e devido ao confinamento é necessário que a relação do diâmetro da amostra e o diâmetro do punção seja superior a 3 para evitar forças compressivas (AGOPYAN *et al.*, 2005).

Barbosa *et al.* (2009) e Barbosa *et al.* (2011) executaram o Squeeze Flow em pastas cimentícias com a relação entre o diâmetro do punção e o diâmetro da amostra foi igual a 3. Segundo Cardoso *et al.* (2009), este valor tem que ser superior a 1,7 para evitar forças compressivas.

A base em que a amostra é acomodada, dependendo da sua rugosidade, pode apresentar diferenças no perfil reológico entre ensaios. Lofrano *et al.* (2009)

verificaram que diferentes rugosidades fornecem comportamentos diferentes para o material.

Pelo o que foi dito, verifica-se que já existiram estudos de aplicação de Squeeze Flow em pastas cimentícias, mas que a geometria de ensaio para cal ainda não está resolvida.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As características químicas e físicas das cales são importantes e caracterizam a cal hidratada para sua utilização. Os processos de caracterização tradicional cumprem com sua finalidade de acordo com a norma NBR 7175 (ABNT, 2003).

Com a evolução dos métodos e equipamentos de caracterização de materiais, novas técnicas podem ser aplicadas. Dessa forma, é necessário verificar a viabilidade quanto às informações complementares e precisão dos seus resultados.

As características das cales podem, ainda, influenciar o comportamento reológico desse material quando em contato com a água em forma de pasta.

Assim, para observar as diferenças físicas, químicas e o comportamento em pasta de cales hidratadas desenvolveu-se um projeto experimental com a definição das variáveis de estudo e os métodos para testar e interpretar as suas respostas. O planejamento experimental, a descrição das cales e dos métodos estão apresentadas neste capítulo.

3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O trabalho se iniciou com a formulação do planejamento em duas fases. A primeira fase da pesquisa consistiu na coleta de algumas amostras de cales do mercado da região de Curitiba. Foram selecionadas quatro amostras seguindo os dados do fabricante na embalagem do produto sendo uma do tipo CH-I e três do tipo CH-III.

Essas amostras foram então submetidas a ensaios de caracterização química. Foram realizados os ensaios de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X e Difração de raios-X (DRX). Estes procedimentos foram aplicados às cales para verificar a execução desses ensaios para um material que não é rotineiro para o laboratório utilizado. Também foi realizado o ensaio físico de granulometria a laser.

Esses ensaios foram realizados no LAMIR – Laboratório de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná.

Com os resultados aplicados para essas amostras foi verificado que os mesmos eram coerentes com a indicação do fabricante e com o que se espera em termos de caracterização química, como teor de óxidos de cálcio, teor de óxidos de magnésio e perda ao fogo.

Com essa pesquisa inicial, verificou-se a possibilidade de executar ensaios alternativos aos recomendados por norma, que poderiam fornecer resultados mais rápidos a partir de técnicas inovadoras.

A partir dessas amostras, verificou-se a necessidade de se utilizar um número amostral maior de cales, principalmente para obter maior repetibilidade nos resultados. Os resultados individualizados dessas amostras não aparecerão em separado, pois as mesmas foram unidas ao universo amostral maior.

Para a segunda fase do trabalho foi selecionado um número maior de amostras, onde seriam executados os ensaios já testados, complementares e normatizados, para caracterização química e física no estado anidro. Nessa segunda fase foi avaliado também o comportamento reológico em pasta das cales.

A caracterização segundo a norma foi executada por um laboratório externo à universidade e que tem tradição na execução de ensaios com cal.

Os ensaios complementares de caracterização química e física foram executados em parte em laboratórios da UFPR, da Escola Politécnica da USP e do LACTEC. Os resultados desses ensaios serão comparados aos tradicionais normatizados, com o objetivo de verificar a viabilidade destes serem aplicados à cal hidratada como complementares ou como novas alternativas de análise, agregando porventura alguma informação para melhor entendimento do produto cal. Os ensaios complementares de caracterização química e física são:

- Difração de raios-X (DRX);
- Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX);
- Análise termogravimétrica (TG);
- Massa unitária e massa específica;

- Área específica BET;

O fluxograma da Figura 22 apresenta um resumo das etapas de trabalho desta pesquisa.

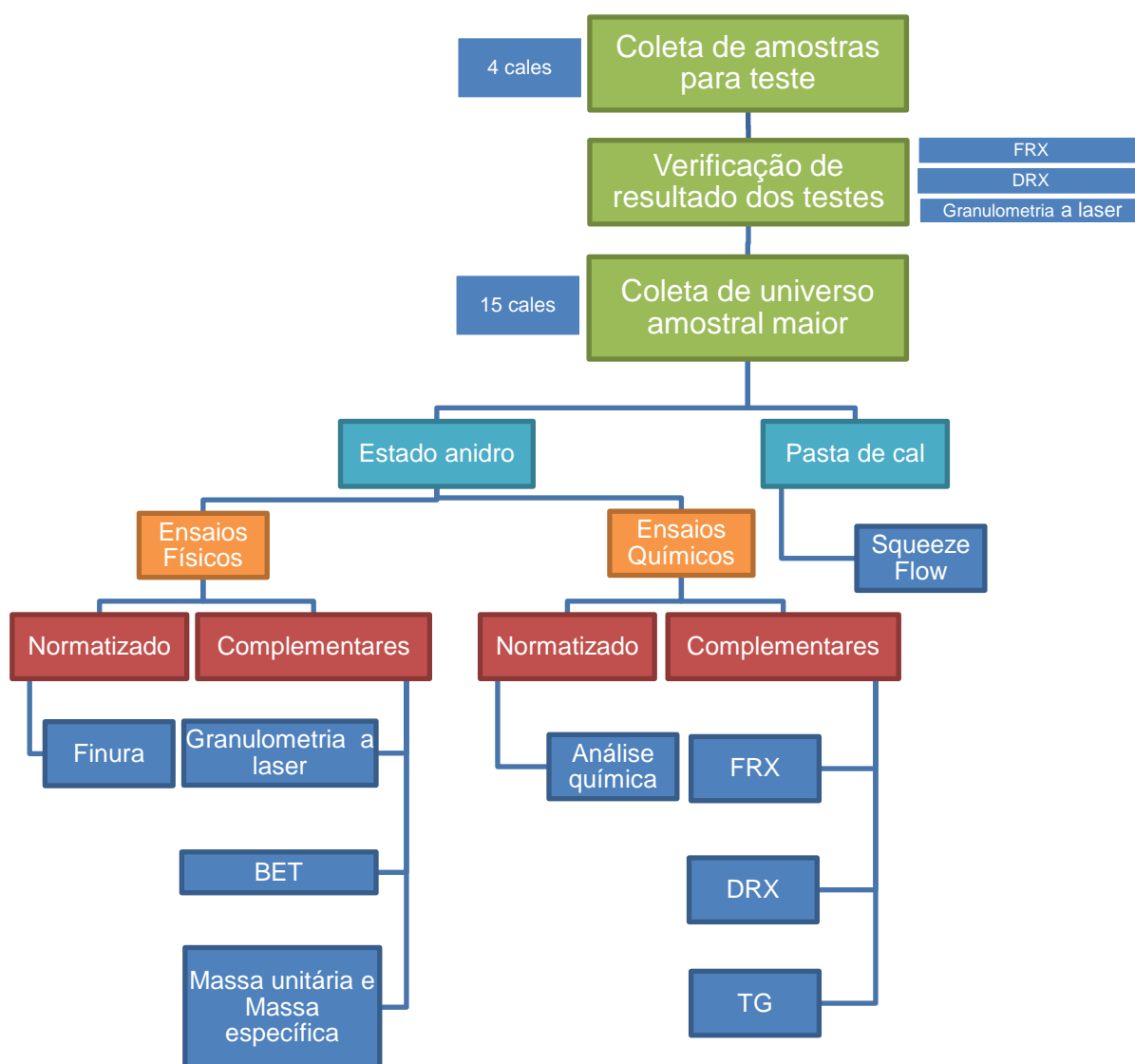


Figura 22 – Fases do planejamento experimental.

Parte dos ensaios foram executados no Laboratório de Tecnologia de Argamassas da UFPR (LATECA) e o restante em laboratórios parceiros. A Tabela 6 apresenta a listagem dos ensaios propostos no planejamento experimental e os locais onde foram realizados.

Tabela 6: Relação de Laboratórios parceiros nessa pesquisa e os referidos ensaios realizados.

Laboratórios Parceiros	Ensaio realizado
Laboratório de Tecnologia de Argamassas –LATECA/UFPR	Massa unitária
	Massa específica
	Squeeze Flow
Laboratório de Análises de minerais e rochas LAMIR – UFPR	Difração de raios-X (DRX)
	Fluorescência por espectrometria de raios-X (FRX)
	Análise termogravimétrica – TG
Laboratório Detect	Análise química segundo a NBR 6473
	Finura
Laboratório de Revestimentos e Intemperismo Artificial (LabRia) – LACTEC	BET
Escola Politécnica da USP	Granulometria a laser

3.2 VARIÁVEIS DE ESTUDO

As variáveis principais de estudo são os diferentes tipos de cales Dolomítica, Cálcica Dolomítica, Cálcica Magnesiana e Cálcica definidas pela análise química. A caracterização individualizada de cada cal será útil para se verificar as características particulares de cada tipo.

A ABNT NBR 7175 (2003) classifica as cales como CH-I, CH-II e CH-III com algumas exigências químicas (Tabela 25) e Físicas (Tabela 26) no Anexo I, sendo dessa maneira que as mesmas são comercializadas, mas a classificação segundo o fabricante nem sempre atende as especificações da norma.

3.2.1 Variáveis independentes

São as variáveis fixadas com o intuito de observar seu reflexo nas variáveis dependentes (variáveis medidas).

As variáveis independentes consideradas na pesquisa estão apresentadas a seguir:

- Tipo de cal hidratada: Cales hidratadas do tipo Dolomítica, Cálcica Dolomítica, Cálcica Magnesiana e Cálcica de acordo com a razão teor

de óxido de cálcio para teor de óxido de magnésio verificadas na análise química.

3.2.2 Variáveis dependentes

São as variáveis influenciadas pelas variáveis independentes. As deste estudo estão apresentadas a seguir:

- Variáveis químicas:
 - Umidade;
 - Perda ao fogo (PF);
 - Teor de resíduo insolúvel acrescido de sílica (RI +SiO₂);
 - Teor de óxido de cálcio (CaO) total;
 - Teor de óxido de magnésio (MgO);
 - Teor de anidrido sulfúrico (SO₃);
 - Teor de anidrido carbônico (CO₂);
 - Teor de óxidos auxiliares;
- Variáveis físicas:
 - Finura;
 - Retenção de água;
 - Granulometria;
 - Área específica BET;
 - Massa unitária;
 - Massa específica.
- Comportamento da pasta no estado fluído:
 - Perfil reológico.

3.3 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

O número de amostras analisadas foi definido em função dos tipos e marcas de cales adquiridas a partir de pesquisa nacional de mercado. As amostras foram obtidas nos estados do Paraná, São Paulo e Minas Gerais, devido a localização de fábricas de cal nessas regiões do Brasil.

Para o campo amostral foram selecionadas quinze amostras de cal hidratada, sendo seis cales do tipo CH-I e nove cales do tipo CH-III, segundo as especificações obtidas nas embalagens dos produtos.

Na Tabela 7 está apresentada a nomenclatura inicial adotada para as cales e um agrupamento das mesmas em CH-I ou CH-III conforme dados do fabricante. Ao longo do trabalho, a nomenclatura será alterada em função de novos reagrupamentos que se farão necessários com base nos resultados das análises químicas que serão apresentados na sequência.

Tabela 7: Relação das amostras de cal hidratada

Nomenclatura Inicial	Classificação comercial do fabricante
Cal A	CH-III
Cal B	
Cal C	
Cal D	
Cal E	
Cal F	
Cal G	
Cal H	
Cal I	
Cal T	CH-I
Cal U	
Cal V	
Cal X	
Cal Y	
Cal Z	

3.3.1 Procedimento de coleta e armazenagem de amostras

As amostras foram recebidas em embalagens de papel de 20 Kg, sendo que para algumas amostra a quantidade foi de um saco e para outras dois sacos. Todas

estavam preservadas por saco plástico. As mesmas foram retiradas destas embalagens, homogeneizadas manualmente e armazenadas dentro de sacos plásticos no interior de tambores do tipo bambona para evitar o contato com ar e umidade.

A Figura 23 mostra as bambonas utilizadas para armazenamento das amostras e a Figura 24 mostra os sacos plásticos utilizados para evitar o contato da amostra com ar e umidade.



Figura 23 – Bambonas utilizadas para armazenamento das amostras de cal.



Figura 24 – Detalhe dos sacos plásticos utilizados para armazenamento das amostras de cal.

No momento da aquisição da alíquota de cal para ensaio, o material era homogeneizado manualmente, em seguida retirada uma amostra para a execução dos ensaios. Devido a quantidade de material disponível não foi executado procedimento de quarteamento para aquisição da amostra para cada ensaio.

3.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A caracterização química foi desenvolvida em duas etapas. A primeira com ensaios segundo a ABNT NBR 6473 (2003) e a segunda com ensaios complementares.

A caracterização química pela ABNT NBR 6473 (2003) é obtida através de titulação, sendo esse um processo demorado e que necessita de técnico capacitado e com experiência para execução. Para caracterização completa da cal são necessárias aproximadamente cinquenta e cinco soluções, que torna o ensaio oneroso, apesar de ser tradicional.

A caracterização química complementar foi executada a partir de três ensaios:

- FRX – Espectrometria de Fluorescência de Raios-X;
- TG – Análise Termogravimétrica.
- DRX – Difractometria de Raios-X;

O FRX determina a composição de amostras sólidas por meio da exposição a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente característica de cada elemento.

A TG consiste em aquecer progressivamente uma amostra em uma termo balança, registrando-se continuamente a variação de massa do material relativo, assim de acordo com a temperatura de volatilização dos constituintes é possível determinar alguns constituintes e sua quantidade.

A DRX determina os cristais através de feixes de Raios-X que são lançados na amostra, que dependendo do tipo de cristal de cada mineral retorna o raio a um determinado ângulo.

A Figura 25 mostra como serão analisados os resultados em relação aos ensaios complementares e análise química segundo a norma.

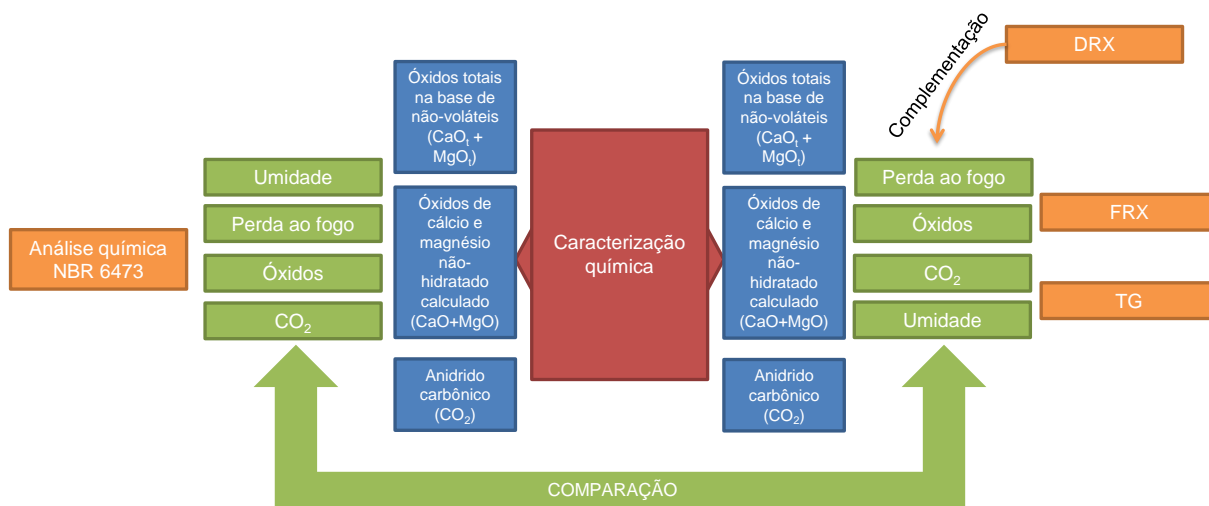


Figura 25 – Esquema para avaliação dos resultados obtidos por análise química NBR 6473 e pelos ensaios complementares.

A partir dos dados obtidos por titulação pela análise química da NBR 6473 se estabelecem os parâmetros a serem verificados para exigências químicas (NBR 7175, 2003), que classificam as cales em CH-I, CH-II e CH-III conforme Tabela 25 em anexo.

Os dados dos ensaios complementares serão comparados aos dados da análise química da NBR 6473, com isso verificar a viabilidade e a possibilidade de serem aplicados à cal hidratada.

3.4.1 Análise química pela ABNT NBR 6473 (2003)

A análise química pela NBR 6473 (ABNT, 2003) foi realizada pelo laboratório Detect Laboratório Ltda. Me.

Os procedimentos para esse ensaio são de responsabilidade do laboratório externo contratado com experiência em análise química da cal e foram executados segundo a NBR 6473 (ABNT, 2003). As determinações são obtidas basicamente por titulação.

3.4.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X – FRX

Para execução da Fluorescência de raios X, utilizou-se um equipamento da Philips/Panalytical, modelo PW 2400.

O ensaio foi executado no LAMIR – Laboratório de Minerais e Rochas da UFPR. A Figura 26 mostra o equipamento utilizado para os ensaios de FRX.



Figura 26 – Equipamento Philips, modelo PW 2400, utilizado para execução do ensaio de fluorescência de Raios-X. (LAMIR – UFPR)

Para a realização deste ensaio foi necessária a confecção de pastilhas de cal conforme mostra a Figura 27. A pastilha é executada homogeneizando sete gramas de cal e colocando essa alíquota na prensa.



Figura 27 – Pastilha prensada de cal utilizada no ensaio de FRX.

As amostras foram analisadas por análise química semi-quantitativa, pois as amostras de cales não se enquadraram em nenhum padrão analítico (cal) existente no laboratório que executou o ensaio, sendo então utilizado padrão analítico de calcário. Estas análises baseiam-se em modelagens matemáticas da resposta do equipamento para cada elemento analisado. Desta maneira, é possível avaliar a presença e quantificar aproximadamente grande maioria dos elementos presentes na amostra, isto é, aqueles mais pesados que o flúor e presentes com teor acima de 2 %.

Devido à demanda de trabalho do laboratório e o tempo para execução dos ensaios não foi possível caracterizar todas as amostras. Assim foram executadas 10 amostras apresentadas na Tabela 14, escolhidas aleatoriamente dentro do campo amostral, levando em conta a quantidade de amostras.

Juntamente com os resultados de FRX, também foi executado no LAMIR o ensaio de Perda ao fogo, necessário para os cálculos executados no FRX. Com isso pode-se confirmar os valores de perda ao fogo obtidos no ensaio de análise química segundo a ABNT NBR 6473 (2003).

3.4.3 Análise termogravimétrica (TG)

A técnica foi selecionada objetivando quantificar a umidade, o teor de água quimicamente combinada com óxidos de cálcio e magnésio, e o teor de CO₂ devido a presença de rocha não calcinada ou que já recarbonatou a amostra.

Foi utilizada atmosfera de nitrogênio com uma variação de temperatura de 0 a 1000°C. A técnica foi executada no LAMIR/UFPR – Laboratório de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná. A Figura 28 apresenta o equipamento utilizado, da marca Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA851.

A análise termogravimétrica foi aplicada ao universo de 10 cales e foi estabelecido o mesmo sistema de cálculo como descrito no item 2.3.2.3 para obtenção de CO₂.



Figura 28 – Equipamento de Termogravimetria.

A identificação dos eventos térmicos das curvas TG/DTG das cales avaliadas nesse trabalho seguiu os resultados do estudo apresentado pela EPUSP na Comissão da ABNT de Estudos da Cal (CE-18:100.06).

Para verificação dos constituintes foram observados os picos apresentados na curva DTG, dependendo da amostra ocorre deslocamento de um pico em relação ao outro. Dessa forma, pode ocorrer sobreposição de temperaturas para os eventos térmicos quanto agrupados em faixas de observação. Abaixo seguem as faixas de temperatura verificados para cada componente:

- De 25 a 270 °C ocorreu a evaporação da água adsorvida;
- De 270 a 410 °C ocorreu a decomposição da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$);
- De 370 a 510 °C ocorreu a decomposição da portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$);
- Acima de 480 °C ocorreu a decomposição de calcário remanescente do processo de produção ou de parte de cal que já possa ter reagido com CO_2 .

3.4.4 Difratometria de Raios-X – DRX

Neste trabalho utilizou-se um difratômetro de raios-X, modelo Empyrean da marca PANalytical. A Figura 29 apresenta o equipamento utilizado na pesquisa. Os parâmetros empregados para essa análise foram: tempo de varredura de 6 minutos e velocidade de contagem de 6 s por passo em ângulos 2θ entre 3 graus e 70 graus

e com tempo de passo de 0,016 graus/segundo. Como fonte de raios X foi utilizado o tubo cerâmico com ânodo de cobre. O método de execução deste ensaio foi o de pó prensado. A Figura 29 apresenta o detalhe do equipamento.



Figura 29 – Difratorômetro de raios-X, modelo Empryrean da marca PANalytical (LAMIR – UFPR).

As amostras para análise por difração de raios-X foram preparadas sob a forma de amostra prensada para análise das cales (análise semi-quantitativa). Por meio da DRX são identificadas as fases cristalinas do material. O objetivo da aplicação desta técnica é identificar as fases anidras presentes nas amostras.

3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

As características físicas normalmente são muito importantes para a cal hidratada, principalmente se tratando de argamassa. A sua finura tem papel importante na composição granulométrica da argamassa, e a partir disso garantir um adequado desempenho para a argamassa.

A caracterização física que é recomendada pela norma ABNT NBR 7175 (2003) como citado na Tabela 11 no item 4.1.1, prescreve os seguintes ensaios:

- Finura: Material retido em peneira de 0,600 mm e 0,075 mm ABNT NBR 9289 (2000);
- Retenção de água;
- Incorporação de areia;

- Estabilidade;
- Plasticidade.

Atualmente o ensaio de finura é o mais executado, pois é um método rápido e de controle para a fábrica, mas não caracteriza a curva granulométrica como um todo. Os outros ensaios para caracterização da cal hidratada não estão sendo realizados devido a complexidade de execução e por não agregarem informação para o produtor de cal. A execução desses outros ensaios é realizada esporadicamente apenas para verificar se o produto atende os requisitos de norma.

Os ensaios de retenção de água, incorporação de areia, estabilidade e plasticidade são aplicados para observar o comportamento das cales nas argamassas. O ensaio de retenção de água e incorporação de areia por utilizarem areia padrão não foram realizados, pois optou-se em se realizar ensaios de caracterização utilizando apenas a cal hidratada. Os ensaios de estabilidade e plasticidade por utilizarem equipamentos rudimentares e que o laboratório LATECA não possui também não foram executados.

Diante dessas peculiaridades para execução dos ensaios tradicionais, foram escolhidos a utilização de outros ensaios para avaliação física, sendo eles:

- Granulometria a laser;
- Área específica BET;
- Massa unitária e Massa específica

Com esses ensaios é pretendido uma caracterização mais adequada para cal, principalmente quanto à granulometria, pois com esse resultado pode-se ter um perfil (curva) granulométrico, que caracteriza o material em toda sua extensão.

A área específica (BET) caracteriza a área da superfície do grão. O hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e o hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2), que são os principais componentes da cal hidratada, têm a forma de uma placa lamelar, assim as partículas de cal hidratada devem ter grande área específica.

A massa específica é um valor característico do material, assim, por se tratar de um mesmo material, esses valores devem apresentar similaridade e estar na ordem de 2,3 a 2,9 g/cm³. A massa unitária que também é um valor característico do

material, tem que estar na ordem de 0,30 a 0,65 g/cm³ e poderá servir de parâmetro para uma avaliação do material quanto ao empacotamento dos grãos (GUIMARÃES, 2002) .

3.5.1 Análise da finura pela ABNT NBR 9289 (2000)

A NBR 9289:00 Cal Hidratada para Argamassas – Determinação da Finura prescreve o método a ser utilizado para o ensaio de finura de cal hidratada para argamassas, através do resíduo em peneiras.

O processo é realizado colocando-se a peneira nº 30 (abertura de 0,600mm) sobre a peneira nº 200 (abertura de 0,075mm). Em seguida coloca-se, sobre a peneira nº 30, 50g de cal hidratada. O conjunto de peneiras com a cal é lavado com jato de água com pressão padronizada (50 kPa) durante 5min. Transferir o material retido em cada peneira para cápsulas e deixar decantar por 10min. Secar em estufa os resíduos de ambas as peneiras até atingirem uma massa constante.

A análise física pela NBR 9289 (ABNT, 2000), foi realizada por laboratório externo contratado.

3.5.2 Granulometria a laser

O ensaio fornece o perfil de distribuição e de frequência de diâmetro do material pulverizado. A demanda de água empregada na confecção das pastas está relacionada com a distribuição granulométrica e forma das partículas, portanto, com o seu comportamento reológico e propriedades no estado fresco. O conhecimento da distribuição granulométrica permite a avaliação do potencial de ocorrência de fenômenos de superfície, e de interações na precipitação das fases hidratadas do cimento.

A partir desse ensaio poderá se observar um perfil granulométrico da cal. Esse resultado será analisado juntamente com o ensaio de finura pela ABNT NBR 9289 (2000).

O ensaio de granulometria a laser foi executado na Escola Politécnica da USP utilizando um granulômetro a laser Mastersizer Microplus Versão 2.19.

A caracterização da distribuição de tamanho de partículas das cales é uma medição em volume, por difração de raios laser. O procedimento de ensaio consiste em dispersar em ultrassom durante dois minutos a amostra de cal em água. Em seguida é necessário aguardar o processamento de dados que será fornecido ao computador do laboratório. A análise de distribuição de tamanho das partículas por difração a laser baseia-se no princípio de que, quanto menor o tamanho da partícula, maior o ângulo de difração de um feixe luminoso que atravessa uma população de partículas.

3.5.3 Área específica BET (Brunauer – Emmet – Teller)

A área específica das cales foi determinada por adsorção física de nitrogênio a partir do modelo BET (Brunauer – Emmet – Teller) e indica a área acessível ou detectável da superfície do sólido pulverizado por unidade de massa de material.

A determinação da área específica se dá a partir da adsorção de gás nitrogênio na amostra sólida, em várias pressões conhecidas, ou seja, por meio de comparação de distintas pressões aplicadas. A partir do equilíbrio estabelecido do gás que se deposita na superfície e no interior dos poros da amostra com o meio gasoso externo, obtém-se a área específica das amostras por meio do modelo matemático BET.

A amostra foi preparada a 100 °C sob vácuo, em períodos que variaram de 6 a 16 horas.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Revestimentos e Intemperismo Artificial (LabRia) – LACTEC empregando-se o equipamento Porosímetro Quantachrome. A Figura 30 mostra o equipamento utilizado.



Figura 30 – Porosímetro utilizado no ensaio de área específica BET (LACTEC-UFPR).

Os resultados desse ensaio, juntamente com o ensaio de granulometria a laser, serão importantes para a verificação do comportamento reológico das pastas de cal pelo ensaio Squeeze Flow, pois dependendo da finura do material demandará mais ou menos água para um determinado perfil reológico, dentre outras questões que serão discutidas na sequência deste capítulo.

3.5.4 Massa unitária (MU) e Massa específica (ME)

A massa unitária (MU) refere-se à quantidade de material que preenche um recipiente com capacidade igual a uma determinada unidade de volume. O resultado é obtido pela diferença de massas do recipiente cheio e vazio, dividida por seu volume, o qual é expresso em g/cm^3 considerando os vazios entre as partículas. Na determinação da massa específica não são considerados os vazios existentes no volume entre as partículas da cal.

O objetivo desses ensaios é verificar se existem diferenças entre as cales em relação a massa específica e a massa unitária, que apresentam resultados principalmente para controle de qualidade. A massa unitária pode, ainda, dar uma

indicação quanto ao empacotamento dos grãos, dessa forma contribuir para justificar o comportamento reológico de uma pasta de cal em relação à outra.

Atualmente não existe norma nacional quanto à execução de massa unitária em cal hidratada. Para execução desse ensaio foi utilizado um conjunto de recipiente + hastes para sustentação do funil de 500 ml com abertura de 1 cm. O recipiente possui 400 cm³, sendo esse o mesmo recipiente para determinação do teor de ar incorporado para argamassas, foi utilizado por ser um recipiente com volume definido e calibrado. O material é despejado no funil que distancia 8 cm da borda do recipiente. Assim a queda é de altura constante com uma vazão aproximadamente equivalente para todas as amostras. A Figura 31 mostra a configuração do ensaio de massa unitária.

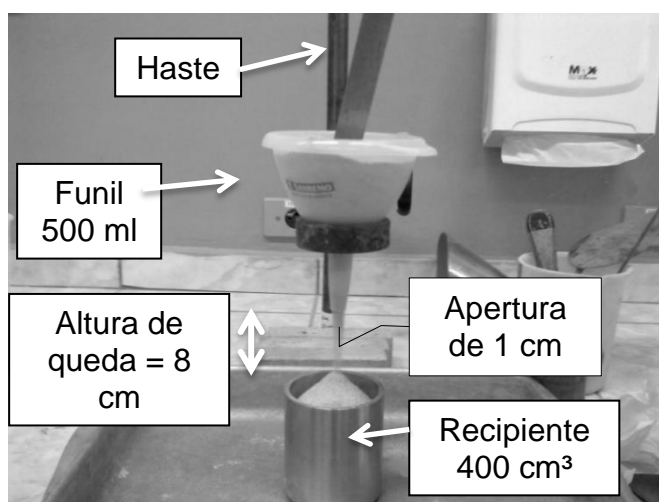


Figura 31 – Configuração do ensaio de massa unitária da cal.

O ensaio de massa específica foi o mesmo empregado para cimento, segundo a norma ABNT NBR NM 23 (2001). Foram pesadas três amostras de cada cal. Adicionou-se cerca de 270 ml de querosene nos frascos de *Le Chatelier* (Figura 32), de forma que o líquido ficasse na marca de 0 a 1 ml visível na graduação. Feitas as devidas leituras de volume, as amostras de cal foram colocadas dentro dos frascos, com auxílio de um funil. Logo, foram feitas novas leituras de volume nos frascos.

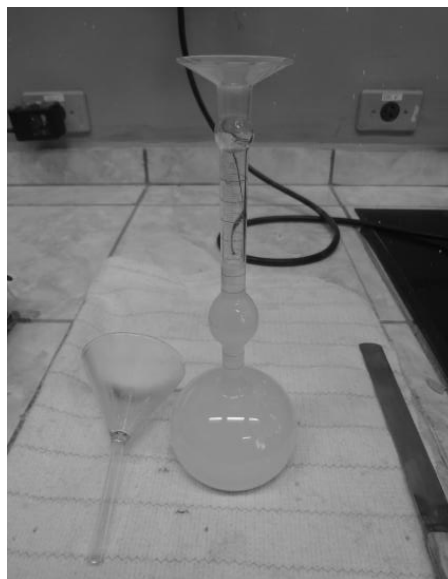


Figura 32 – Frasco de Le Chatelier utilizado no ensaio de massa específica da cal.

3.6 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DA PASTA DE CAL HIDRATADA

A caracterização reológica das pastas foi feita utilizando-se o ensaio Squeeze Flow. Cabe destacar que os ensaios de Plasticidade, Incorporação de areia, Retenção de água e Estabilidade especificados pela NBR 7175 para as cales não foram executados, tendo em vista a restrição de equipamentos e a falta de efetividade dos resultados obtidos no que se refere a distinção entre cales. Esses ensaios se encontram em fase de discussão na comissão de estudos da Cal na ABNT.

3.6.1 Ensaio de Squeeze Flow

Este ensaio analisa o escoamento do material decorrente da aplicação de um deslocamento de duas placas paralelas sobre a amostra no estado fresco, a qual ocasiona deslocamentos no seu interior devido aos esforços de cisalhamento radiais originados durante o fluxo. É importante ressaltar que os resultados evidenciam a consistência do material, mostrando a aplicabilidade no canteiro de obra para uma

argamassa, ou mesmo na comparação entre pastas com diferentes tipos de cales, como é o caso deste trabalho.

Este ensaio será importante para identificar o perfil reológico da pasta de cal. A partir do resultados, pode ser verificada a possibilidade dele ser normatizado para caracterização da cal, pois contrariamente aos ensaios da norma que verificam a cal com areia e apresentam resultados monoponto, o Squeeze Flow define um perfil reológico.

3.6.1.1 Descrição do método

Foram feitas duas situações de ensaio. Uma equivalente às configurações do ensaio Squeeze Flow normatizado pela NBR 15839 (ABNT, 2010) para argamassa básica, sem restrição do molde de 4 polegadas e punção de 4 polegadas. Outra com molde restritivo de 4 polegadas e punção de 1 polegada. O molde com 4" foi definido para que com a penetração do punção de 1" não ocorresse forças compressivas na amostras devido a restrição do molde. Dessa forma, a relação diâmetro do molde com o diâmetro do punção foi maior que 3, como recomendado por Agopyan *et al.* (2005) ($D_{\text{molde}}/D_{\text{punção}} = 4$).

A velocidade de aplicação de carga utilizada, ou seja, a taxa de cisalhamento foi de 0,1 mm/s e 3,0 mm/s, como recomenda a ABNT NBR 15839 (2010).

A força necessária para o ensaio foi exercida no material através de uma prensa universal de ensaios EMIC. O porta amostras é feito com diâmetro de 101,6 mm (4 polegadas) e com espessura de borda de 7 mm como mostra a Figura 33, com altura de 10 mm e sem cortes laterais.

As punções (placa superior) aplicadas nesse ensaio estão apresentadas na Figura 34. A primeira (a) tem diâmetro de 101,6 mm (4 polegadas) e o ensaio é executado sem o molde, já a segunda (b) 25,4 mm (1 polegada) e o ensaio é executado com molde restritivo.

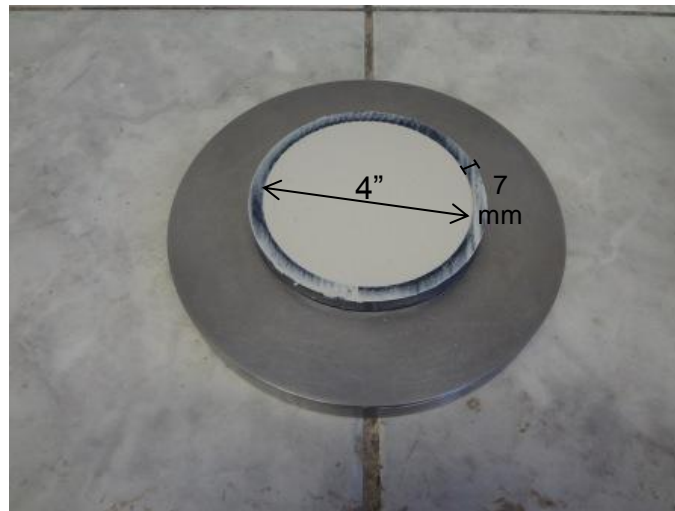


Figura 33 – Molde adotado para a pasta de cal no ensaio Squeeze Flow.

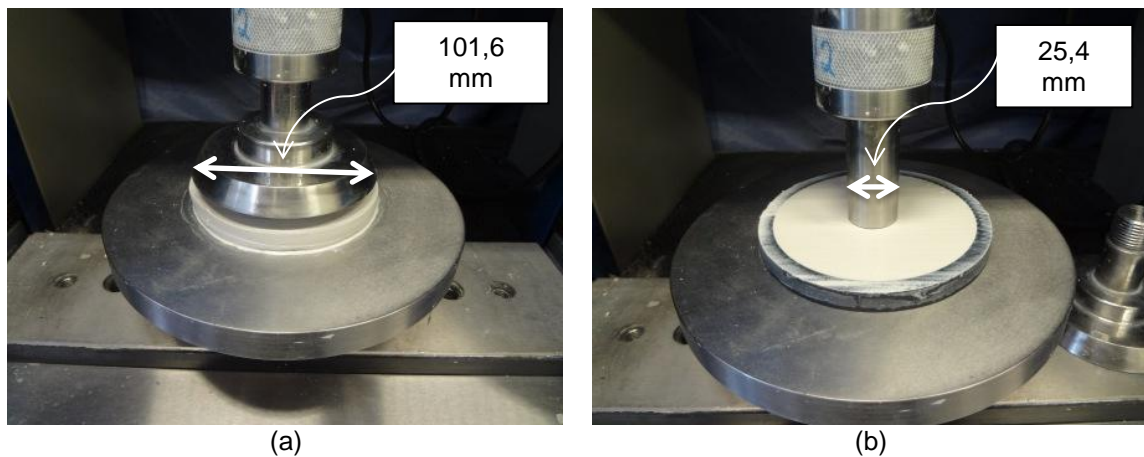


Figura 34 – Detalhe dos punções móveis do ensaio Squeeze Flow. Em (a) com o punção de 4" sem restrição do movimento e em (b) com punção de 1" e molde restritivo.

Foram utilizadas as duas configurações de ensaio para verificar qual seria a mais adequada para a análise da pasta de cal, tendo em vista a ausência de estudos que indiquem a geometria desse ensaio aplicada a pastas de cal. Na apresentação dos resultados será discutida qual configuração foi considerada mais adequada para a caracterização de pastas de cal.

3.6.1.2 Preparação da amostra

A pasta simples de cal foi preparada em argamassadeira (Figura 35) considerando-se uma mistura de 90 segundos na velocidade lenta, uma pausa de 10

segundos para a movimentação do material fixado no fundo da cuba com auxílio de uma espátula, e em seguida o acionamento da argamassadeira por mais 90 segundos em velocidade alta. As pastas depois de misturadas foram moldadas de acordo com a indicação da NBR 15839 (ABNT, 2010).

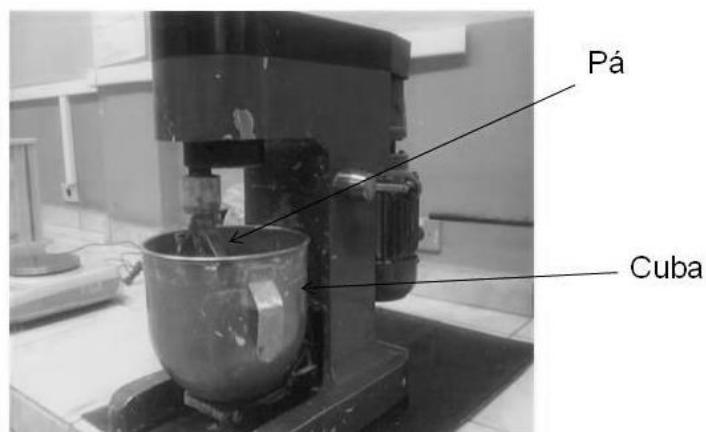


Figura 35 – Argamassadeira para mistura das pastas.

Para o ensaio reológico Squeeze Flow foi definido que inicialmente seria mantida constante a ralação água/cal das pastas, dessa forma a suspensão de partículas de cal em água seria mantida sob mesma proporção em massa água/cal e o comportamento reológico de cada pasta seria avaliado em função das características da cal e não em função também de teores distintos de água. Após algumas tentativas de misturas das pastas, observou-se que não seria possível manter um teor único de água, em massa, para todas as pastas, devido às características distintas de composição granulométrica das cales e também, provavelmente, devido às características morfológicas distintas dos grãos das cales. Algumas pastas, para o mesmo teor de água, apresentavam consistência firme que resultava em dificuldade no momento da moldagem. Já outras amostras apresentavam consistência muito fluída que após a retirada do anel da pasta, durante a moldagem da amostra, apresentava sua forma alterada para o ensaio.

Dessa maneira foram definidos outros teores de água para possibilitar a execução do ensaio Squeeze Flow em todas as amostras. Cada uma delas foi

submetida a dois ou três teores de água/cal que variaram de 0,4 até 0,8. A tabela com as composições dos teores está apresentada na discussão dos resultados.

Num segundo momento, o comportamento reológico das pastas foi avaliado com consistência fixa das pastas, resultando nesse caso em teores de água distintos. Para se definir essa consistência constante foi executado o ensaio de pasta de consistência normal segundo a NBR NM 43 (2003). Depois de misturada, a pasta foi moldada em uma forma tronco-cônica. Utilizando o aparelho de Vicat (Figura 36) e com o auxílio da sonda de Tetmajer mediu-se a profundidade de perfuração no molde. Seguindo este processo, a pasta deve ser ajustada com maiores ou menores quantidades de água até que a sonda perfure 6 ± 1 mm, lido 30 segundos após a queda da sonda. A Figura 36 apresenta o aparelho de Vicat utilizado nessa determinação da consistência.

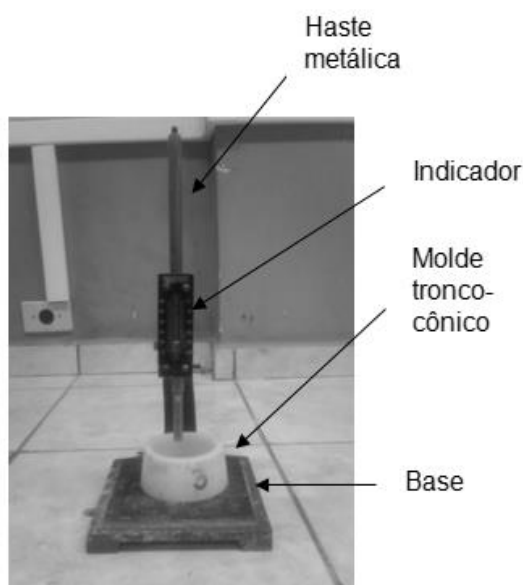


Figura 36 – Aparelho de Vicat para determinação da pasta de consistência normal.

A tabela com os teores de água obtidos para cada amostra de cal está apresentada na discussão dos resultados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os objetivos principais deste trabalho são observar as diferenças físicas, químicas e o comportamento em pasta de cales hidratadas. No capítulo anterior foram descritos os materiais utilizados e os métodos dos ensaios utilizados na pesquisa. Este capítulo irá apresentar e discutir os resultados desses ensaios.

4.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

4.1.1 Análise química pela ABNT NBR 6473 (2003)

A Tabela 8 apresenta os resultados da análise química segundo a NBR 6473 (ABNT, 2003).

Tabela 8: Análise química segundo a ABNT NBR 6473 (2003)

Amostra	Umidade %	P.F. %	CO ₂ %	RI+SiO ₂ %	CaO %	MgO %	SO ₃ %
A	0,00	24,80	4,80	2,70	60,80	9,90	0,60
B	0,00	23,70	4,70	7,10	45,50	23,50	0,05
C	0,50	29,90	16,40	7,60	36,30	25,70	0,04
D	0,00	28,40	13,10	4,40	39,30	27,50	0,06
E	0,00	29,60	15,40	5,00	46,50	18,70	0,10
F	0,10	33,30	15,50	2,30	38,30	25,70	0,04
G	0,10	25,70	6,50	5,00	40,40	28,60	0,06
H	0,00	24,70	5,90	3,10	41,90	29,40	0,05
I	0,00	26,10	5,30	4,20	40,40	28,60	0,01
T	0,10	25,30	6,10	3,60	63,30	6,20	0,04
U	0,00	26,40	4,70	4,80	40,40	28,30	0,06
V	0,00	25,40	8,40	5,20	40,40	28,30	0,06
X	0,00	25,90	11,20	8,30	45,50	19,50	0,05
Y	0,00	24,30	1,10	2,90	69,00	2,90	0,02
Z	0,10	27,40	6,90	3,90	39,80	28,60	0,05

Como a caracterização química das cales é um dos principais parâmetros de classificação, as mesmas foram separadas em grupos de acordo com a proporção de óxido de cálcio e magnésio segundo a rocha de origem.

Essa classificação se refere a que Guimarães (2002) propõe, conforme demonstrado na Tabela 1 do Capítulo 1. A partir dessa classificação as cales terão nomenclatura expostas nos resultados de acordo com essa disposição. Para a

relação CaO/MgO entre 1,2 e 1,5 a rocha de origem para essa cal é o Dolomito, para essa relação entre 1,5 e 3,5 a rocha é um Calcário Dolomítico, para a relação entre 3,5 e 10 a rocha é o Calcário Magnesiano e para a relação maior que 10 a rocha é o Calcário.

A Tabela 9 apresenta o resultado dessas relações, a classificação dessas cales e a nova nomenclatura adotada para exposição dos resultados.

Tabela 9: Nomenclatura adotada para as cales com base nos teores efetivos de CaO e MgO.

Amostra	CaO %	MgO %	CaO/MgO	Classificação	Nomenclatura adotada	Grupo
Z	39,8	28,6	1,3916	Dolomítica	D1	D
C	36,3	25,7	1,4125	Dolomítica	D2	
G	40,4	28,6	1,4126	Dolomítica	D3	
I	40,4	28,6	1,4126	Dolomítica	D4	
H	41,9	29,4	1,4252	Dolomítica	D5	
U	40,4	28,3	1,4276	Dolomítica	D6	
V	40,4	28,3	1,4276	Dolomítica	D7	
D	39,3	27,5	1,4291	Dolomítica	D8	
F	38,3	25,7	1,4903	Dolomítica	D9	
B	45,5	23,5	1,9362	Cálcica dolomítica	CD1	CD
X	45,5	19,5	2,3333	Cálcica dolomítica	CD2	
E	46,5	18,7	2,4866	Cálcica dolomítica	CD3	
A	60,8	9,9	6,1414	Cálcica magnesiana	CM1	CM
T	63,3	6,2	10,2097	Cálcica	C1	C
Y	69	2,9	23,7931	Cálcica	C2	

A partir da Tabela 9 classificou-se a amostra em 9 cales dolomíticas, 3 cálcicas dolomíticas, 1 cálcica magnesiana e 2 cálcicas. Assim a nova configuração está apresentada na Tabela 10 para melhor compreensão dos resultados.

Tabela 10: Nova configuração de nomenclatura determinada a partir da análise química pela ABNT NBR 6473 (2003)

Amostra	Umidade %	P.F. %	CO ₂ %	RI+SiO ₂ %	CaO %	MgO %	SO ₃ %
D1	0,1	27,4	6,9	3,9	39,8	28,6	0,05
D2	0,5	29,9	16,4	7,6	36,3	25,7	0,04
D3	0,1	25,7	6,5	5	40,4	28,6	0,06
D4	0	26,1	5,3	4,2	40,4	28,6	0,01
D5	0	24,7	5,9	3,1	41,9	29,4	0,05
D6	0	26,4	4,7	4,8	40,4	28,3	0,06
D7	0	25,4	8,4	5,2	40,4	28,3	0,06
D8	0	28,4	13,1	4,4	39,3	27,5	0,06
D9	0,1	33,3	15,5	2,3	38,3	25,7	0,04
CD1	0	23,7	4,7	7,1	45,5	23,5	0,05
CD2	0	25,9	11,2	8,3	45,5	19,5	0,05
CD3	0	29,6	15,4	5	46,5	18,7	0,1
CM1	0	24,8	4,8	2,7	60,8	9,9	0,6
C1	0,1	25,3	6,1	3,6	63,3	6,2	0,04
C2	0	24,3	1,1	2,9	69	2,9	0,02

Observando os resultados de umidade na Tabela 10, todas as cales que apresentam umidade (menos a C1) foram classificadas como cales dolomíticas. Essas amostras apresentam uma quantidade de umidade possivelmente devido ao tempo que as mesmas levaram do período de coleta até o armazenamento, ou devido ao excesso de água no processo de hidratação.

A Figura 37 apresenta um comparativo de perda ao fogo (PF) e CO_2 entre as amostras analisadas.

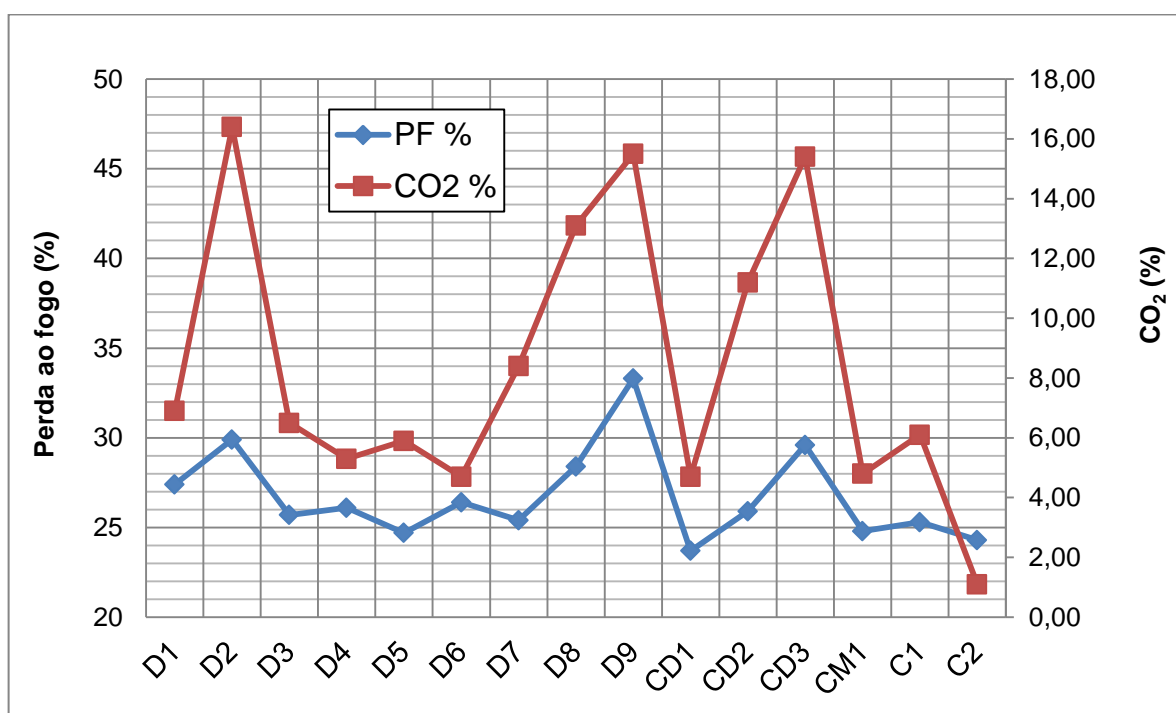


Figura 37 – Resultados dos teores de perda ao fogo e de CO_2 obtidos com o ensaio da NBR 6473.

As cales que apresentaram maior perda ao fogo (acima de 28%) foram as cales D2, D8, D9 e CD3. A causa dessa elevada perda ao fogo pode ser devido a maior quantidade de rocha não calcinada no produto, que provém, principalmente, de uma queima inadequada.

Outro fator para perda ao fogo acima de 28% pode ser devido à adição de calcário no produto, isso, segundo relatos de alguns fabricantes, ao produzirem cal hidratada, ao observarem uma cal de boa qualidade (alto teor de óxido), mas como dentro dos limites especificados por norma, adicionam rocha moída para diminuir o custo e vender um produto com valor competitivo.

Os resultados obtidos de teor de CO₂ mostram que as cales D2, D8, D9 e CD3 que apresentaram maior perda ao fogo também foram as que mostraram maior teor de CO₂. Os produtos com alto teor de CO₂ representam que possivelmente parte do material não tem função aglomerante e por isso talvez não apresentarão desempenho satisfatório.

Comparativamente verifica-se pela Figura 38 que existe uma tendência de correlação entre teor de CO₂ com a perda ao fogo.

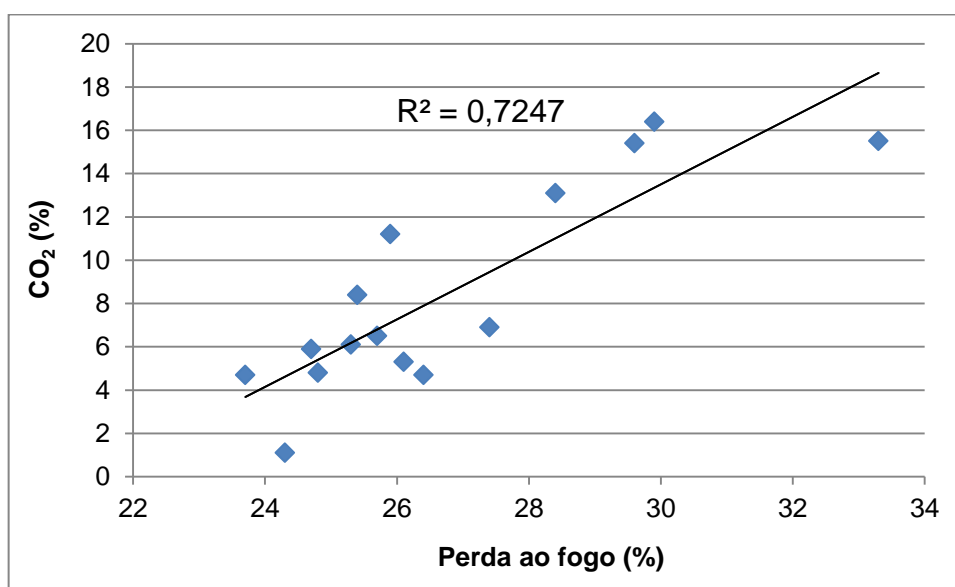


Figura 38 – Correlação entre os resultados de perda ao fogo e teor de CO₂.

A quantidade (%) de resíduo insolúvel (RI) adicionado ao teor de sílica (SiO₂) (Figura 39) corresponde, basicamente, a aspectos da rocha utilizada na produção da cal. O mesmo está associado às impurezas (minerais associados) presentes na rocha que podem ser: sílica, óxidos de ferro e alumínio e siderita, entre outras.

Quanto maior o teor de resíduo insolúvel (RI) acrescido de sílica (SiO₂) presente na cal, provavelmente a rocha de origem tende a apresentar maior impureza. Um aspecto interessante a se relatar é que, segundo relatos de fabricantes, uma rocha com maior teor de sílica tende a ser mais fácil de ser queimada, facilitando o processo, e uma rocha com menor teor de sílica é mais difícil

de ser queimada, ocasionando maior percentual de rocha não calcinada ou fundida no processo.

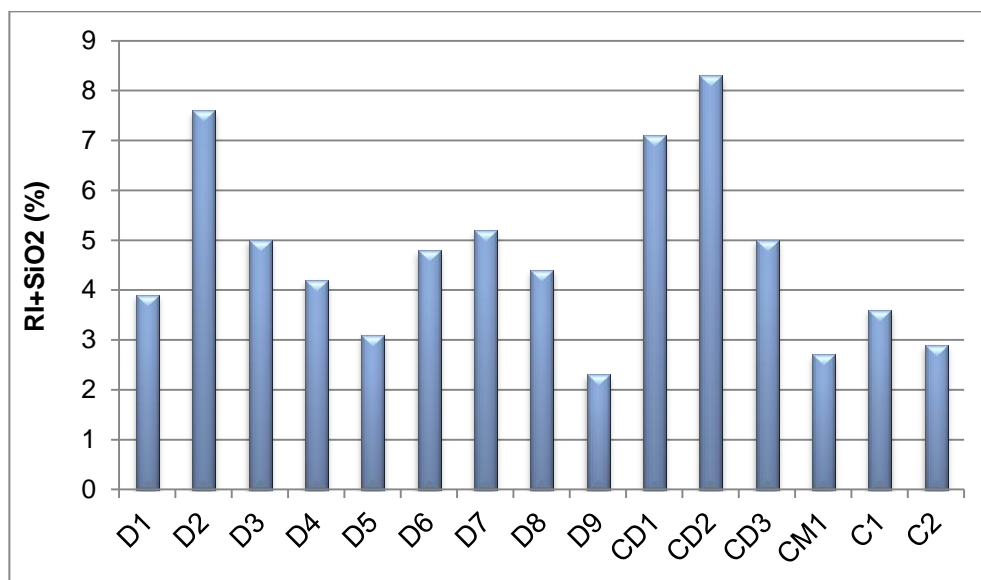


Figura 39 – Resultados dos teores de resíduo insolúvel (RI) acrescidos de sílica (SiO₂) obtidos com o ensaio da NBR 6473.

Analisando-se os resultados da Figura 39 é possível verificar que existe uma dispersão grande dos resultados. A partir disso e observando o resultado de teor de CO₂, acredita-se que o processo de fabricação pode ter maior influência em relação à qualidade final do produto do que o tipo de rocha. O processo de calcinação, se for executado de maneira correta, pode apresentar uma cal de qualidade apesar de apresentar alto teor de RI + SiO₂. Apesar do tipo de rocha influenciar no processo, como já comentado, ele define se uma rocha pode ser utilizada ou não para produção de cal. A limitação desse fator pela norma é um dos principais condicionantes em relação à possibilidade de utilização da jazida.

Em relação ao que é comentado pelos produtores de cal que uma cal com alto teor de sílica pode contribuir para o processo, facilitando o processo de calcinação, isso pode ser verificado com as cales D9 e CD1. A cal D9 apresenta alto teor de CO₂, mas baixo RI + SiO₂, esse resultado mostra que a rocha provavelmente possui baixa quantidade de impurezas, podendo ser classificada como uma rocha de boa qualidade, mas o processo de fabricação não foi eficiente no processo de calcinação. Com a cal CD1 ocorre o contrário, apresenta alto teor de RI + SiO₂ e

baixo teor de CO_2 , o que explica o que é comentado pelos produtores. Mas isso não se aplica à cal D2, que possui alto teor de $\text{RI} + \text{SiO}_2$ e CO_2 . Com isso pode-se verificar que além da rocha não ser favorável, o processo de fabricação não é eficiente.

O trióxido de enxofre (SO_3), apesar de valores pequenos, é proveniente do enxofre ligado à rocha. Apesar do teor não ser significativo em relação a aspectos qualitativos da cal, é necessária sua determinação para quantificação de óxidos totais como consta no resumo final para qualificação das cales perante a norma (NBR 7175, 2003).

Por fim, em relação à análise química, o teor de óxidos de cálcio (CaO) e magnésio (MgO) de cada cal estão apresentados na Figura 40. Este resultado também se refere, principalmente, ao tipo de rocha utilizada, uma rocha calcária ou dolomítica, gerando cales cálcicas ou dolomíticas.

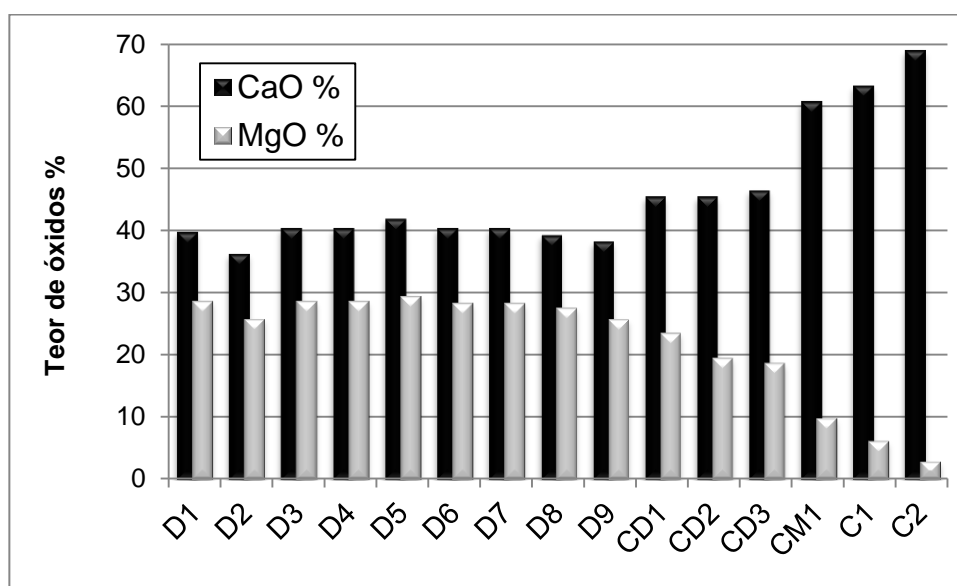


Figura 40 – Resultados dos teores de óxidos totais (CaO e MgO) obtidos com o ensaio da NBR 6473.

Com o resultado, percebe-se que as cales C1 e C2 são ditas cálcicas pois possuem alto teor de óxido de cálcio e baixo teor de magnésio. A cal CM1 é dita cálcica magnesiana, as cales CD1, CD2 e CD3 são ditas cálcicas dolomíticas e o restante é chamada de dolomítica, essa classificação é devido a relação entre CaO e MgO de cada amostra. Como anteriormente analisado, de um modo geral, estes dados analisados sob este aspecto, não qualificam a cal como sendo de melhor ou

pior qualidade, pois tanto o CaO como o MgO tem poder aglomerante. Deve ser observado também o teor de óxidos totais de cada cal, que serão calculados e discutidos no item 4.1.1.1.

4.1.1.1 Avaliação da qualidade química das cales segundo a norma NBR 7175 (ABNT, 2003).

A quantificação química em relação aos parâmetros especificados por norma se refere de acordo com a Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros especificados para cal.

		Limites		
Compostos		CH-I	CH-II	CH-III
Anidrido carbônico (CO ₂)	Na fábrica	≤ 5 %	≤ 5 %	≤ 13 %
	No depósito	≤ 7 %	≤ 7 %	≤ 15 %
Óxidos de cálcio e magnésio não-hidratado calculado (CaO+MgO)		≤ 10 %	≤ 15 %	≤ 15 %
Óxidos totais na base de não-voláteis (CaO _t + MgO _t)		≥ 90 %	≥ 88 %	≥ 88 %

O valor de CO₂ é obtido diretamente do ensaio químico. O teor de óxido de cálcio (CaO) ou óxido de magnésio (MgO) não hidratados (ONH) representam a quantidade de cal virgem presente no produto. Esse teor é limitado pois o excesso pode ocasionar problemas de fissuramento e protuberâncias indevidas e deve ser calculado conforme o procedimento de acordo com a ABNT NBR 7175 (2003):

- a) CaO combinado com CaSO₄ = % SO₃ x 0,70
- b) CaO combinado com CaCO₃ = % CO₂ x 1,27
- c) Água combinada = % perda ao fogo - (% CO₂ + % umidade)
- d) CaO hidratado = % água combinada x 3,11
- e) CaO não-hidratado = % CaO - (a + b + d)
- f) MgO hidratado = | e | x 0,72

O teor de óxidos não hidratados é expresso de acordo com a Tabela 12. Sendo “e” o item e) e “f” o item f) do procedimento anteriormente listado.

Tabela 12: Teor de óxido não hidratado.

Hipóteses	Óxido de cálcio não-hidratado calculado (CaO)	Óxidos de cálcio e magnésio não-hidratado calculado (CaO _t +MgO _t)
e < 0	0 (zero)	% MgO – f
e = 0	0 (zero)	% MgO
e > 0	e	e + %MgO

O teor de óxidos totais (OT) na base de não-voláteis (CaO_{total} + MgO_{total}) deve ser calculado como segue de acordo com ABNT NBR 7175 (2003):

$$\%(\text{CaO}_{\text{total}} + \text{MgO}_{\text{total}}), \text{ base de não voláteis} = \frac{(\% \text{CaO}_{\text{total}} + \% \text{MgO}_{\text{total}}) \times 100}{100 + \% \text{perda ao fogo}}$$

Os valores de %CaO_{total} e MgO_{total} são os resultados obtidos pela análise química apresentado na Tabela 10.

A partir desses cálculos segue na Tabela 13 o resumo final dos resultados da análise química das cales. Cabe destacar que para a análise da qualidade das cales a ser comentada na sequência foi considerada a avaliação segundo a forma de comercialização do produto encontrada nas respectivas embalagens, ou seja, segundo a denominação comercial CH-I ou CH-III.

Tabela 13: Resultados da análise química segundo a norma NBR 6473.

Amostra	Denominação comercial	CO ₂ %	OT %	ONH %
D1	CH-I	6,90	94,21	5,24
D2	CH-III	16,40*	88,45	7,71
D3	CH-III	6,50	92,87	8,95
D4	CH-III	5,30	93,37	6,26
D5	CH-III	5,90	94,69	12,05
D6	CH-I	4,70	93,34	4,47
D7	CH-I	8,40*	92,09	11,61*
D8	CH-III	13,10	93,30	9,53
D9	CH-III	15,50*	95,95	0,00
CD1	CH-III	4,70	90,43	9,39
CD2	CH-I	11,20*	87,72	9,08
CD3	CH-III	15,40*	92,61	6,25
CM1	CH-III	4,80	94,02	4,20
C1	CH-I	6,10	93,04	3,23
C2	CH-I	1,10	94,98	0,00

Obs: *Os resultados em negrito na célula representa que aquele fator não atende a norma de acordo com a classificação da cal CH-I ou CH-III informada pelo fabricante na embalagem do produto.

Observa-se na Tabela 13 que algumas cales não atendem aos limites especificados pela NBR 7175 para o requisito Anidrido Carbônico (CO_2). Para cales CH-I o limite inferior a ser observado é 7% e para cal CH-III esse limite é de 15%. Dentre as cales CH-III, as amostras D2, D9 e CD3 não atendem a esse requisito, e dentre as cales CH-I as que estão fora dos limites de norma são as cales D7 e CD2.

No que se refere ao teor de óxidos totais não hidratados (ONH), verifica-se, também, que a amostra classificada como D7, que é comercializada como cal CH-I e portanto foi verificada como tal, apresenta uma porcentagem de ONH superior a 10%, não atendendo, portanto, a especificação da norma para esse requisito. Para as cales CH-III, todas atenderam a esse requisito. Com relação aos óxidos totais não voláteis todas as amostras CH-I e CH-III estão dentro dos limites estabelecidos por norma.

Observa-se que cales mais cálcicas (CM1, C1 e C2) tendem a apresentar teor de ONH mais baixo que cales cálcicas dolomíticas e dolomíticas. Esse mesmo comportamento foi comentado na literatura por Guimarães (2002) e Lanas e Alvarez (2004) onde verificaram a dificuldade maior de se hidratar cales dolomíticas. Apesar disso pode-se verificar que a cal D9, apesar de ser dolomítica não apresenta teor ONH, sendo isso provavelmente derivado de um processo de hidratação eficiente.

4.1.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X – FRX

Os resultados de FRX e Perda ao fogo estão apresentados na Tabela 14 e são comparados ao ensaio de análise química por titulação segundo a norma ABNT NBR 6473 (2003).

O resultado obtidos de FRX apresentado na Tabela 14 mostra, além dos resultados obtidos pela análise química segundo a norma, outros óxidos não observados, tais como Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , SrO , e P_2O_5 . Esses óxidos que não foram determinados pela análise química, segundo a norma ABNT NBR 6473, correspondem como parte do RI na análise por titulação.

Tabela 14: Resultados de FRX e Perda ao fogo.

Amostra	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SO ₃ (%)	SrO (%)	P ₂ O ₅ (%)	PF (%)
D1	44,7	25,3	0,7	0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	28,9
D2	42,2	23,8	2	0,2	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	31,5
D6	44,6	25,9	1,3	0,2	0,4	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	27,4
D8	43,6	24,6	1,8	0,2	0,2	0,1	<0,1	-	-	29,5
D9	43,2	24,3	0,9	0,2	0,1	<0,1	<0,1	-	-	31,2
CD1	50,3	20,3	2,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	26,5
CD2	47,9	26,9	1,3	0,1	0,2	<0,1	<0,1	-	-	23,6
CM1	68,5	3,6	1	0,3	0,3	0,2	0,5	0,2	0,1	25,4
C1	68,6	2	1,3	0,3	0,4	0,2	0,4	0,2	0,1	26,5
C2	73,6	0,3	0,7	0,1	0,3	<0,1	0,1	0,3	0,1	24,4

A Tabela 15 apresenta os resultados de Perda ao fogo e teor de CaO e MgO entre o FRX (1) e pela análise química por titulação segundo a ABNT NBR 6473 (2003) (2).

Tabela 15: Comparação de resultados entre de Perda ao fogo e teor de CaO e MgO entre o ensaio FRX (1) e pela análise química tradicional (2).

Amostra	PF% (1)	PF% (2)	Diferença (%)	CaO % (1)	CaO % (2)	Diferença (%)	MgO % (1)	MgO % (2)	Diferença (%)
D1	25,4	24,8	0,6	68,5	60,8	7,7	3,6	9,9	-6,3
D2	28,9	27,4	1,5	44,7	39,8	4,9	25,3	28,6	-3,3
D6	31,5	29,9	1,6	42,2	36,3	5,9	23,8	25,7	-1,9
D8	27,4	26,4	1	44,6	40,4	4,2	25,9	28,3	-2,4
D9	29,5	28,4	1,1	43,6	39,3	4,3	24,6	27,5	-2,9
CD1	31,2	33,3	-2,1	43,2	38,3	4,9	24,3	25,7	-1,4
CD2	26,5	23,7	2,8	50,3	45,5	4,8	20,3	23,5	-3,2
CM1	23,6	25,9	-2,3	47,9	45,5	2,4	26,9	19,5	7,4
C1	26,5	25,3	1,2	68,6	63,3	5,3	2	6,2	-4,2
C2	24,4	24,3	0,1	73,6	69	4,6	0,3	2,9	-2,6

A Tabela 15 mostra que os resultados de perda ao fogo executado por FRX (1) apresentam porcentagem de perda ao fogo em média superiores do que para o executado por titulação (2). Isso pode ser devido à armazenagem da amostra até a execução do ensaio, pois, se a mesma ficar exposta ao ar pode recarbonatar e absorver umidade. Isso será nitidamente verificado na análise Termogravimétrica.

As amostras CD1, CD2 e CM1 (em negrito na Tabela 15) são as que apresentam maior diferença de resultados obtidas por FRX e por análise química por titulação, porém, isso ocorreu provavelmente devido à coleta da amostra para

ensaio, como indicado na Figura 41. Se esses resultados forem desconsiderados em uma análise de correlação, o valor de R^2 passa de 0,70 para 0,99, indicando um elevado índice de correlação.

Os resultados mostram, excluindo os resultados espúrios, uma correlação alta, mostrando que os ensaios foram equivalentes. As diferenças entre os resultados que deram maior diferença provavelmente foi um problema de coleta de amostra.

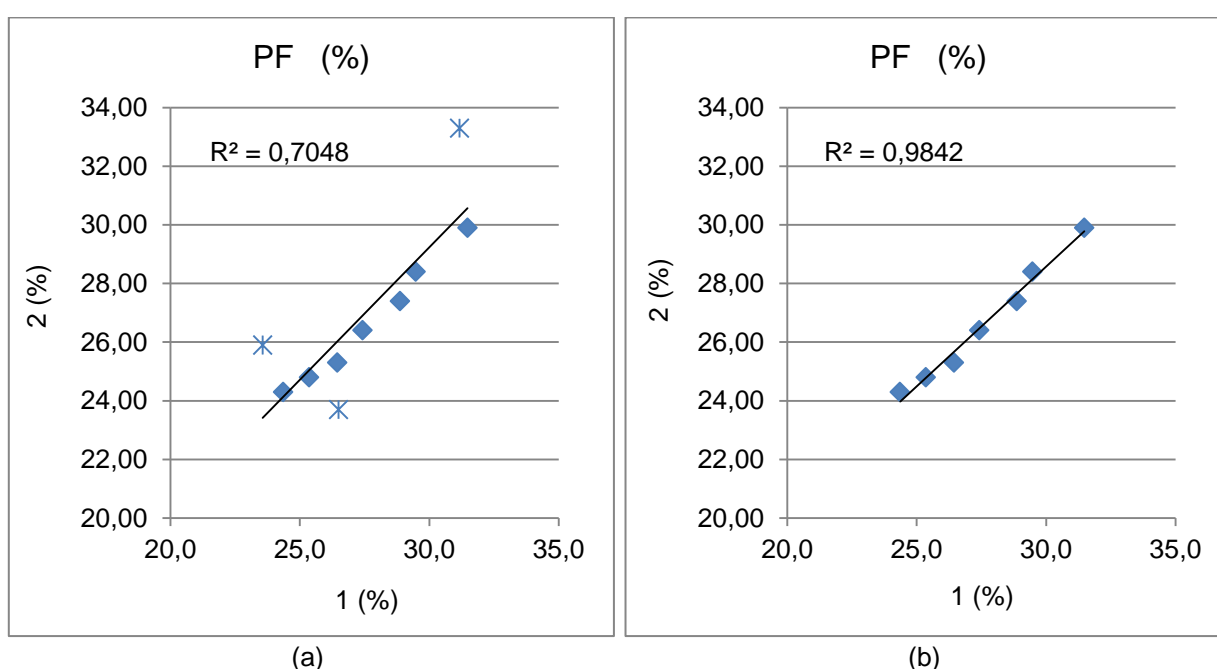


Figura 41 – Resultados da relação entre os resultados de perda ao fogo via FRX (1) e via Análise química tradicional (2) considerando resultados espúrios (a) e desconsiderando resultados espúrios (b).

Em relação aos resultados de CaO e MgO é possível verificar uma diferença entre a análise por FRX (1) e titulação (2). Observa-se que os teores de CaO foram maiores em (1) do que em (2) e os teores de MgO foram menores em (1) do que em (2). No entanto, pode-se observar que se estabelece um padrão. Apenas a cal CM1 (grifada na tabela) apresentou valor discrepante, provavelmente também devido à coleta. Excluindo esse valor observa-se pela Figura 42 uma boa correlação entre os resultados.

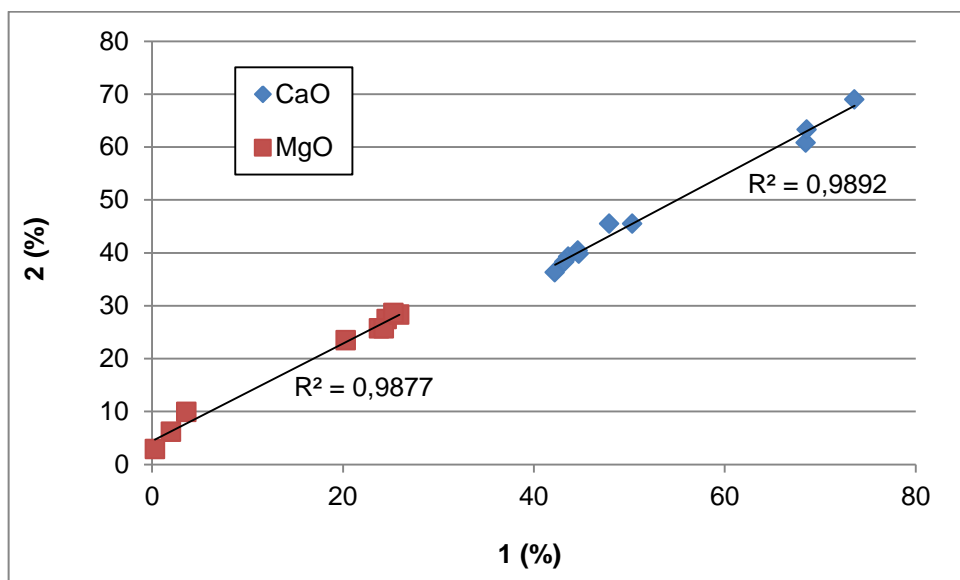


Figura 42 – Resultados de correlação do óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) entre o FRX (1) e pela análise química tradicional (2).

A partir da verificação dos resultados entre as análises percebe-se que, apesar das diferenças entre as técnicas serem expressivas, a correlação foi muito boa. Isso significa que a técnica de FRX se for atribuída à uma equação de equivalência, ou se for calibrada a partir de um padrão analítico definido, pode-se ter resultados mais próximos. Apesar disso, como as técnicas são diferentes cabe um estudo mais aprofundado na ciência aplicada à cada método e uma verificação das respostas de cada ensaio.

Como observado, o FRX pode ser uma ferramenta eficaz na quantificação química da cal hidratada, sendo uma técnica mais rápida e dependendo do laboratório, mais barata. No entanto para estabelecer os mesmos parâmetros atribuídos pela norma de especificação, necessita-se do teor de CO_2 , que não é obtido pelo ensaio de FRX. Para obtenção desse parâmetro há a necessidade da análise termogravimétrica como técnica complementar a FRX.

4.1.3 Análise termogravimétrica (TG)

Na Figura 43 uma cal dolomítica (D8) e na Figura 44 uma cal cálcica (C1). As demais curvas das amostras são apresentados no Anexo II.

Observando as Figura 43 e a Figura 44, verifica-se a semelhança entre as curvas apresentadas nas Figura 16 e Figura 17. Nota-se, no entanto, que ambas apresentam ampla perda de massa até, aproximadamente 270 °C, referente à umidade. Também se verifica que a partir de 500 °C o material começa a perder massa de forma mais distribuída até a temperatura de, aproximadamente 800 °C - esse comportamento é diferente das curvas das Figura 16 e Figura 17 onde essa queda começa por volta de 650 °C. Isso se deve a condição de armazenamento da amostra até o ensaio, pois esse tipo de queda anterior a 650 °C se refere a eliminação do CO₂ de cal recarbonatada, ou seja, essa amostra sofreu contato com o ar antes da execução do ensaio.

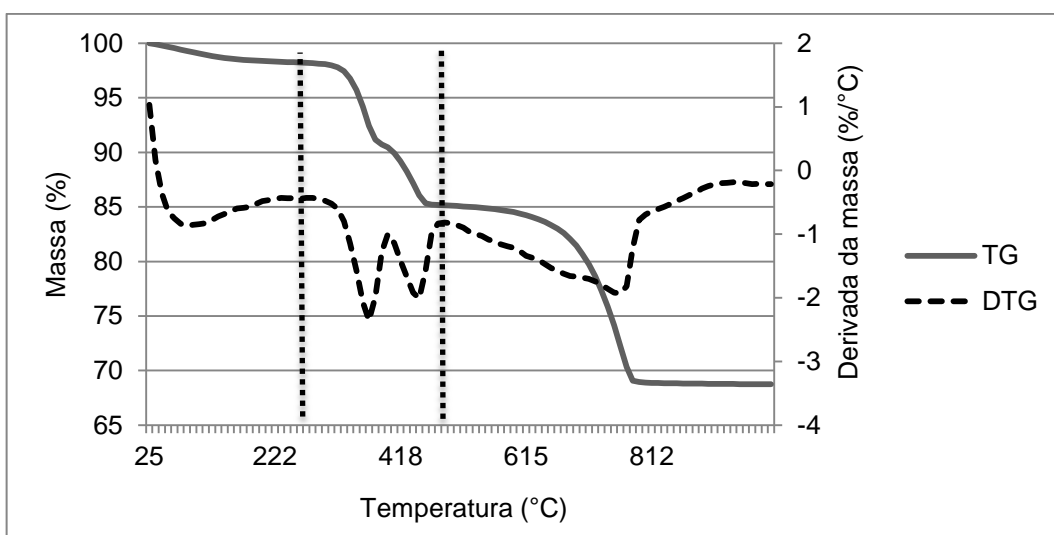


Figura 43 – Curva TG/DTG da cal dolomítica (D8).

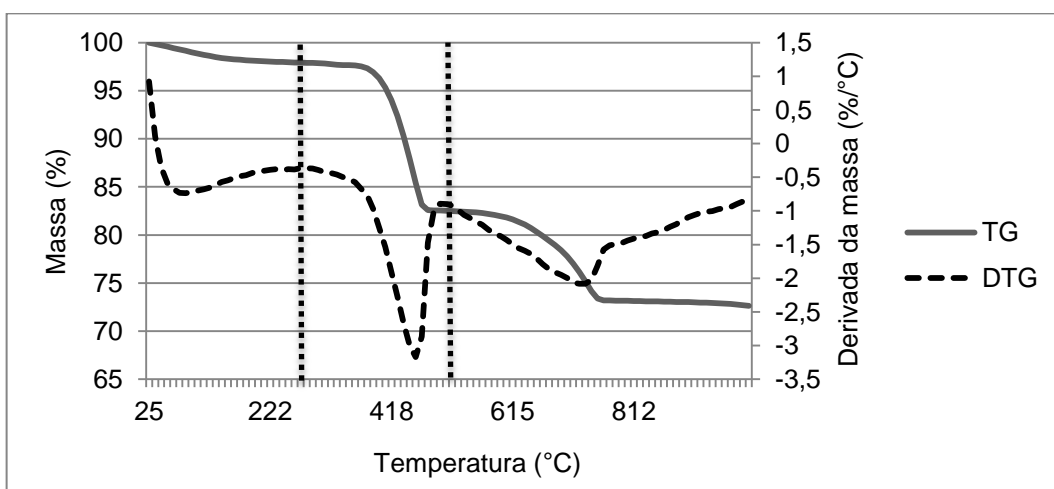


Figura 44 – Curva TG/DTG da cal cálcica (C1).

Desse modo aplicando os mesmos critérios para o exemplo, os valores de CO₂ ficam superiores. Na Tabela 16 estão apresentados os resultados das 10 cales estudado pela análise termogravimétrica. As outras curvas analisadas estão no Anexo II.

Tabela 16: Espécies químicas calculadas para os constituintes das cales, a partir das perdas de massa (Δm) das curvas DTG.

Cal	Parâmetros de composição (%), em função das faixas de temperatura de perda de massa (°C)					Perda de massa total (%)
D1	EQ	Água de adsorção	Mg(OH) ₂ (1)	Ca(OH) ₂ (2)	CaCO ₃ (3)	31,83
	°C	25-270	270-400	400-500	500-1000	
	Perda de massa (%)	2,05	10,09	7,05	12,63	
	%	2,05	32,69	28,98	28,67	
D2	EQ	Água de adsorção	Mg(OH) ₂ (1)	Ca(OH) ₂ (2)	CaCO ₃ (3)	32,29
	°C	25-270	270-410	410-480	480-1000	
	Perda de massa (%)	1,44	8,78	3,03	19,77	
	%	1,44	28,45	12,45	44,88	
D6	EQ	Água de adsorção	Mg(OH) ₂ (1)	Ca(OH) ₂ (2)	CaCO ₃ (3)	30,06
	°C	25-270	270-400	400-500	500-1000	
	Perda de massa (%)	2,13	10,27	7,41	10,26	
	%	2,13	33,27	30,46	23,29	
D8	EQ	Água de adsorção	Mg(OH) ₂ (1)	Ca(OH) ₂ (2)	CaCO ₃ (3)	31,26
	°C	25-270	270-400	400-490	490-1000	
	Perda de massa (%)	1,8	7,75	5,3	16,4	
	%	1,8	25,11	21,78	37,23	
D9	EQ	Água de adsorção	Mg(OH) ₂ (1)	Ca(OH) ₂ (2)	CaCO ₃ (3)	35,75
	°C	25-270	270-400	400-500	500-1000	
	Perda de massa (%)	1,14	6,63	4,46	23,51	
	%	1,14	21,48	18,33	53,37	
CD 1	EQ	Água de adsorção	Mg(OH) ₂ (1)	Ca(OH) ₂ (2)	CaCO ₃ (3)	29,13
	°C	25-270	270-370	37-490	490-1000	
	Perda de massa (%)	1,57	5,77	7,23	14,56	
	%	1,57	18,69	29,72	33,05	
CD 2	EQ	Água de adsorção	Mg(OH) ₂ (1)	Ca(OH) ₂ (2)	CaCO ₃ (3)	30,13
	°C	25-280	280-400	400-490	490-1000	
	Perda de massa (%)	1,85	8,76	6,92	12,6	
	%	1,85	28,38	28,44	28,60	
CM 1	EQ	Água de adsorção	Mg(OH) ₂ (1)	Ca(OH) ₂ (2)	CaCO ₃ (3)	27,91
	°C	25-270	270-360	360-510	510-1000	
	Perda de massa (%)	2,46	0,55	14,76	10,13	
	%	2,46	1,78	60,66	23,01	
C1	EQ	Água de adsorção	Mg(OH) ₂ (1)	Ca(OH) ₂ (2)	CaCO ₃ (3)	27,36
	°C	25-280	280-380	380-510	510-1000	
	Perda de massa (%)	2,1	0,58	14,81	9,87	
	%	2,1	1,88	60,87	22,40	
C2	EQ	Água de adsorção	Mg(OH) ₂ (1)	Ca(OH) ₂ (2)	CaCO ₃ (3)	28,33
	°C	25-270	270-410	410-510	510-1000	
	Perda de massa (%)	2,72	2,18	14,83	8,6	
	%	2,72	7,06	60,95	19,52	

(1) % Mg(OH)₂ = $\Delta m \times 3,24$; (2) % Ca(OH)₂ = $\Delta m \times 4,11$; (3) % CaCO₃ = $\Delta m \times 2,27$.

Obs: os valores destacados em cinza na tabela referem-se aos teores de CO₂

Observa-se na Tabela 16 que os teores de CO₂ obtidos por Termogravimetria se mostraram superiores aos teores de CO₂ obtidos na análise química tradicional, como mostrado na Tabela 17.

Tabela 17: Teores de CO₂ determinados por DTG e por análise química segundo a NBR 6473

Amostra	Teor de CO ₂ por DTG (%)	Teor de CO ₂ por Análise química (%)
D1	12,63	6,90
D2	19,77	16,40
D6	10,26	4,70
D8	16,40	13,10
D9	23,51	15,50
CD1	14,56	4,70
CD2	12,60	11,20
CM1	10,13	4,80
C1	9,87	6,10
C2	8,60	1,10

Na Figura 45 apresentam-se os teores de CO₂ obtidos a partir de ambos os ensaios. Observa-se que, de um modo geral, as diferenças entre os resultados de CO₂ de uma mesma cal seguem uma mesma tendência para a maioria das cales analisadas, mostrando boa correlação entre os resultados dos ensaios (Figura 46) .

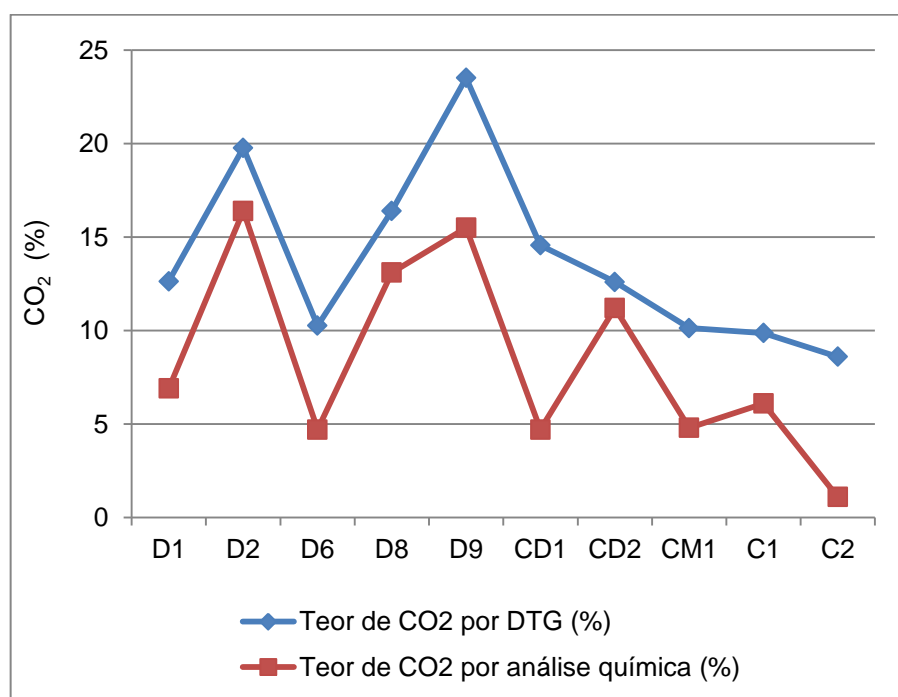


Figura 45 – Resultados de CO₂ por DTG e por análise química.

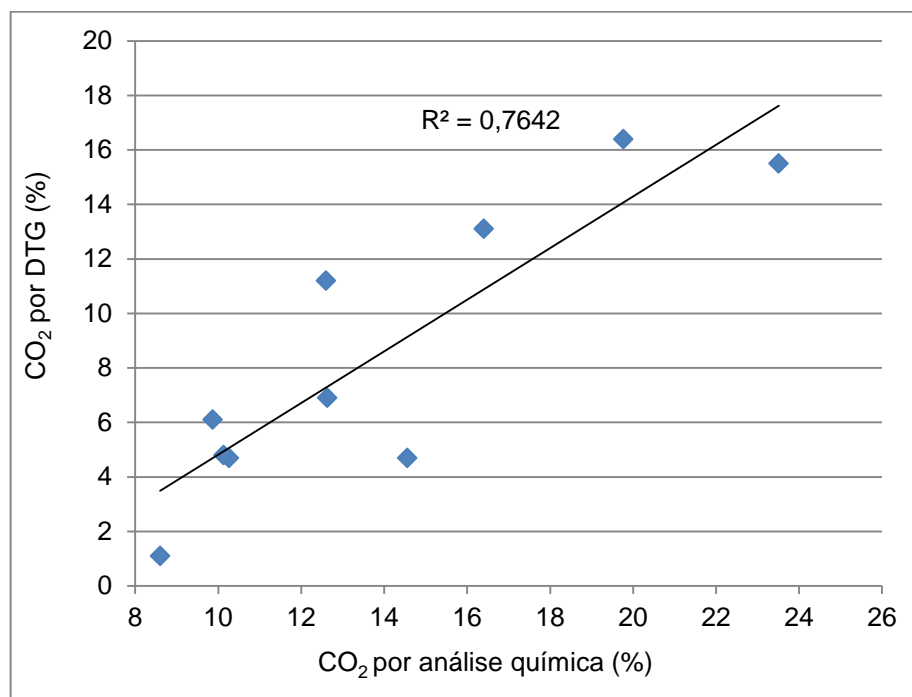


Figura 46 – Correlação de resultados de CO₂ por DTG e por análise química.

Cabe salientar que as diferenças de resultados encontradas entre os ensaios se devem, em parte, ao fato de que as amostras ensaiadas não faziam parte de uma mesma alíquota, dessa forma pode ter ocorrido interferência relacionada a exposição ao ar de uma alíquota para outra, ou seja, uma provável recarbonatação.

Apesar disso, o ensaio por termogravimetria mostra seu potencial em cales, pois além do teor de CO₂ apresenta também outros pontos da perda de massa das cales, caracterizando melhor o produto.

4.1.4 Difratometria de Raios-X – DRX

A Figura 47 apresenta os gráficos obtidos com o ensaio de DRX, definindo os picos cristalográficos das amostras. Na Tabela 18 encontra-se uma legenda para facilitar o entendimento dos gráficos da Figura 47.

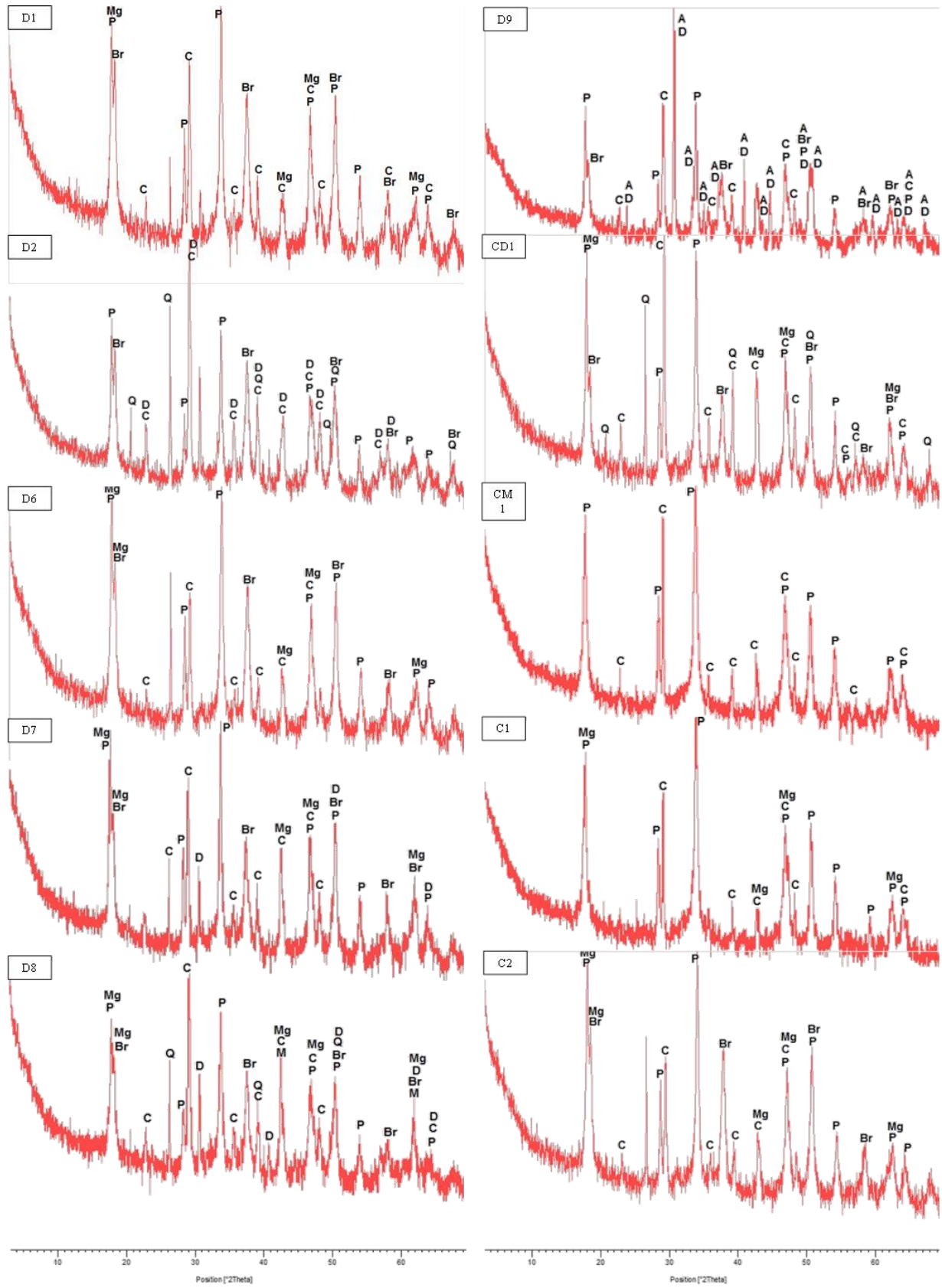


Figura 47 – Resultados de DRX

Tabela 18: Legenda para a interpretação dos gráficos de DRX da Figura 43.

LEGENDA		
Br	Brucita	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
C	Calcita	CaCO_3
D	Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
M	Periclásio	MgO
Mg	Magnetita	Fe_3O_4
P	Portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Q	Quartzo	SiO_2
A	Ankerita	$\text{Ca}(\text{Mg.Fe})(\text{CO}_3)_2$

A partir da análise dos gráficos da Figura 47 observa-se que as cales tipo D e DC apresentam uma maior quantidade de picos com mais elementos químicos definidos do que as cales tipo CM e C. Dentre as cales a que merece destaque é a cal C2, que apresentou um número baixo de picos, sendo os dois únicos compostos registrados a Portlandita e a Magnetita.

Cabe salientar também que a amostra D9 apresentou picos de Ankerita ($\text{Ca}(\text{Mg.Fe})(\text{CO}_3)_2$), elemento que não foi identificado em nenhuma das outras amostras, que se refere a presença de ferro. Pode ser, provavelmente, uma característica da rocha de origem ou alguma contaminação.

4.1.5 Conclusões da análise química

A partir da análise por FRX e termogravimetria, é possível aplicar os mesmos cálculos segundo a NBR 7175 (ABNT, 2003) para classificação da cal, mas como os valores de termogravimetria foram altos devido a recarbonatação da cal não ser aplicado esses cálculos para esses resultados.

Ressalta-se que apesar de ter sido feita a comparação entre os resultados, não se pode afirmar qual técnica mostrou resultados mais efetivos, tendo em vista que foram utilizadas alíquotas diferentes em cada laboratório e não foi utilizado um padrão analítico para cales hidratadas na FRX. Apesar disso, as análises químicas apresentaram resultados correlacionáveis, sendo diferenças numéricas coerentes por se tratarem de técnicas distintas. O ajuste do padrão analítico para o FRX e uma definição adequada do procedimento para ensaio de TG pode adequar os ensaio para a cal hidratada.

4.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

4.2.1 Análise da finura pela ABNT NBR 9289 (2000)

A Tabela 19 apresenta os resultados da finura segundo a ABNT NBR 9289 (2000).

Tabela 19: Resultados do ensaio de finura segundo a NBR 9289.

Amostra	Classificação comercial Segundo o Fabricante	# 30 %	# 200 %
D1	CH-I	0,00	4,10
D2	CH-III	0,00	7,80
D3	CH-III	0,20	11,30
D4	CH-III	0,50	17,10
D5	CH-III	0,00	7,60
D6	CH-I	0,00	3,90
D7	CH-I	0,00	6,10
D8	CH-III	0,00	13,60
D9	CH-III	0,10	20,70
CD1	CH-III	0,00	4,70
CD2	CH-I	0,00	5,20
CD3	CH-III	0,00	12,00
CM1	CH-III	0,60	6,90
C1	CH-I	0,10	2,60
C2	CH-I	0,00	2,40

Os resultados apresentados na Tabela 19 mostram o que foi retido em percentual em cada peneira. Verifica-se que é pequena a margem de material retido na peneira nº 30, já na peneira nº 200 a quantidade de material retido foi maior para as cales do grupo D, CD e CM. Portanto as cales C1 e C2 se apresentaram mais finas pois apresentaram menor quantidade de material retido na peneira nº 200.

4.2.1.1 Avaliação da qualidade física das cales segundo a norma NBR 7175 (ABNT, 2003).

A Tabela 20 apresenta os requisitos quanto a finura da cal. A partir da tabela de exigência e da Tabela 19 com os resultados, verifica-se que a cal CM-1 não está em conformidade com o retido na peneira nº 30 e que as cales D4 e D9 não estão dentro das exigências mínimas para a peneira nº 200.

Tabela 20: Exigências para o requisito finura das cales (NBR 7175, 2003).

Compostos		Limites		
		CH-I	CH-II	CH-III
Finura (% retida acumulada)	Peneira 0,600 mm	$\leq 0,5 \%$	$\leq 0,5 \%$	$\leq 0,5 \%$
	Peneira 0,075 mm	$\leq 10 \%$	$\leq 15 \%$	$\leq 15 \%$

4.2.2 Granulometria a laser

A Figura 48 apresenta as curvas obtidas por granulometria a laser separada em dois grupos para melhor visualização.

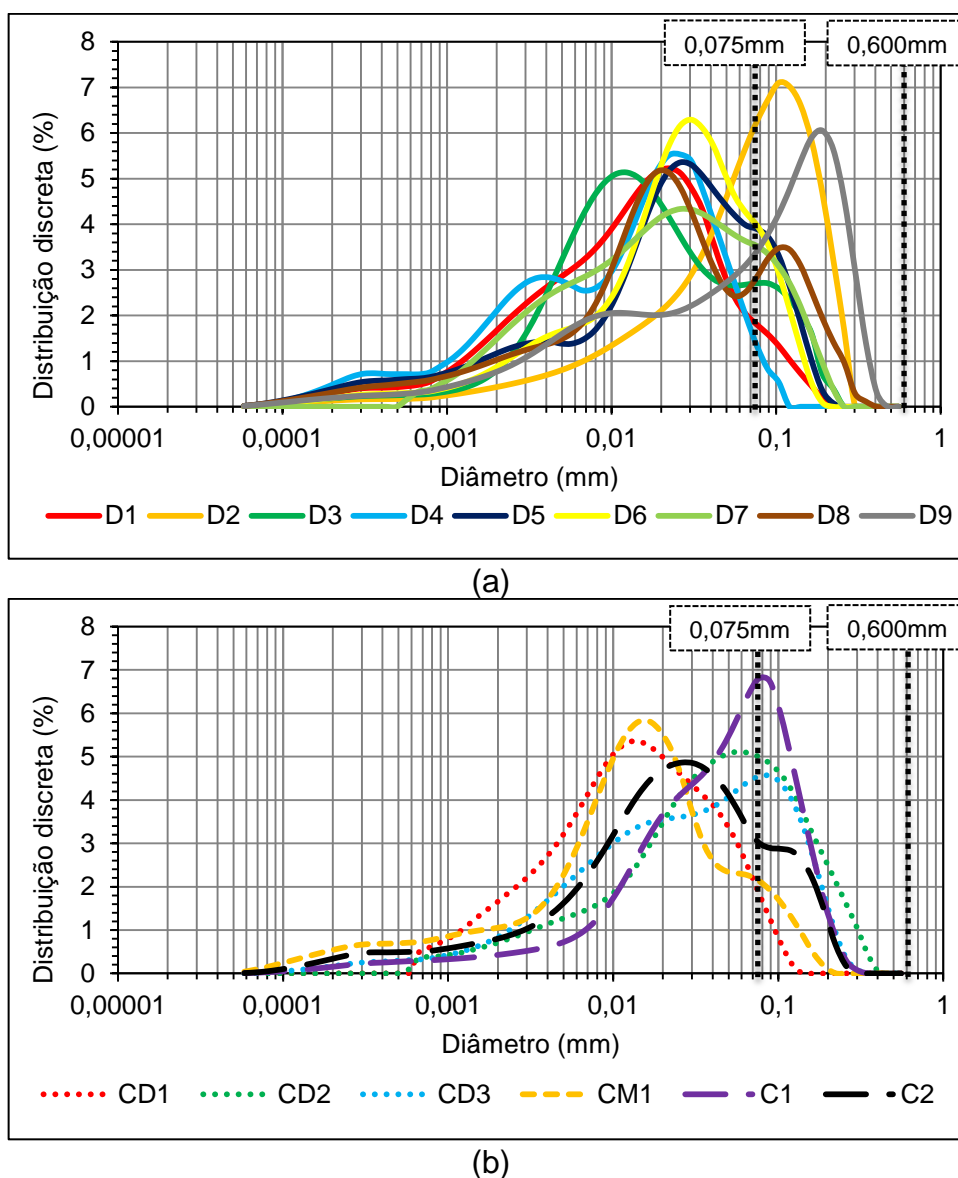


Figura 48 – Curvas granulométricas das cales obtidas por Granulometria a Laser para o grupo D (a) e grupos CD, CM e C (b).

A análise realizada para as cales de acordo com as curvas observa-se alguns parâmetros, como os que seguem:

- D_{10} , D_{50} e D_{90} representam diâmetros de partículas em que, respectivamente, 10%, 50% e 90% do total das partículas são menores do que os valores indicados.
- $D_{[3,2]}$ parâmetro conhecido como diâmetro médio de Sauter.
- $D_{[4,3]}$ parâmetro conhecido como diâmetro médio de Herdan ou de Brouckere.

Os diâmetros $D_{[4,3]}$ (diâmetro médio de Brouckere ou de Herdan) e $D_{[3,2]}$ (diâmetro médio de Sauter), são os valores resultantes de médias ponderadas de diâmetros. Eles se diferem pelo pesos de ponderação utilizados. O $D_{[3,2]}$ ou $D_{[4,3]}$ são calculados pela seguinte equação (BERNARDO, 2010):

$$D_{[M,N]} = \left[\frac{\sum V_i d_i^{M-3}}{\sum V_i d_i^{N-3}} \right]^{\frac{1}{M-N}}$$

em que V_i é a frequência relativa da distribuição em volume, d_i é o diâmetro médio da classe i e $M= 3$ ou 4 e $N = 2$ ou 3 (BERNARDO, 2010).

Além desses dados, também pode ser obtido o valor da área específica de cada amostra, que corresponde a distribuição granulométrica e admite que o grão tenha forma esférica. Esses dados serão comparados com a área específica por BET para se obter um indicação da morfologia do grão.

A Tabela 21 apresenta os resultados dos dados obtidos através das curvas granulométricas.

O D_{90} representa o diâmetro médio da partícula onde 90% de todo material é mais fino, ou seja, aproximadamente 90% da cal tem partículas de tamanho médio abaixo de 0,075mm (75 μ m). Com isso verifica-se que não é possível caracterizar uma cal hidratada apenas com um dado de finura.

Tabela 21: Dados de ensaio de granulometria a laser das cales

Amostra	Diâmetro médio das partículas, em μm					Área Superfície Específica m^2/g
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	$D_{[3,2]}$	$D_{[4,3]}$	
D1	1,66	13,21	53,13	2,98	21,95	0,7592
D2	6,93	64,18	162,08	6,83	75,42	0,3316
D3	3,10	14,02	87,46	4,09	30,39	0,5538
D4	1,07	12,33	42,79	2,18	17,73	1,0364
D5	1,44	22,51	86,25	2,68	34,06	0,8453
D6	2,99	24,15	78,04	4,48	33,10	0,5060
D7	2,64	19,58	93,03	7,05	34,93	0,3213
D8	1,81	20,42	122,85	3,05	43,37	0,7415
D9	3,22	60,69	212,54	4,50	88,27	0,5026
CD1	2,30	12,27	47,16	5,80	19,27	0,3907
CD2	4,79	39,68	147,01	11,02	60,47	0,2054
CD3	3,08	26,93	116,88	4,80	45,64	0,4720
CM1	0,99	12,68	59,10	1,98	22,21	1,1432
C1	6,39	43,11	117,76	5,94	54,32	0,3809
C2	2,11	21,70	102,43	3,20	37,80	0,7067

Para se verificar se uma cal é mais fina ou mais grossa em relação à outra será adotado o parâmetro $D_{[3,2]}$. Isso foi definido, pois observando a Tabela 21 juntamente com o gráfico da Figura 48, verifica-se que o $D_{[3,2]}$ caracteriza e diferencia as cales na parte mais fina das curvas.

A partir dos resultados de granulometria a laser de acordo com a Tabela 21, as cales foram classificadas em três categorias:

- Cales finas ($D_{[3,2]} < 4,00 \mu\text{m}$): CM1, D4, D5, D1, D8, C2;
- Cales intermediárias ($4,00 \mu\text{m} < D_{[3,2]} < 6,00 \mu\text{m}$): D3, D6, D9, CD3, CD1, C1;
- Cales grossas: ($D_{[3,2]} > 6,00 \mu\text{m}$): D2, D7, CD2;

Cabe salientar que em relação aos dados da Tabela 21, apesar de ser utilizado o parâmetro $D_{[3,2]}$ para separação dos grupos, os resultado do D_{90} que representam diâmetros de partículas em que 90% do total das partículas são menores do que o valor indicado. As cales D2 e D9 apresentaram D_{90} igual a 162,08 e 212,54, respectivamente. Esses valores comparados com o restante das amostras indica que essas cales têm partículas maiores, isso é observado também pelas curvas, onde essas duas cales se estendem para uma granulometria mais grossas.

4.2.3 Área específica BET (Brunauer-Emmet-Teller)

A Figura 49 apresenta os resultados de BET das amostras de cales analisadas.

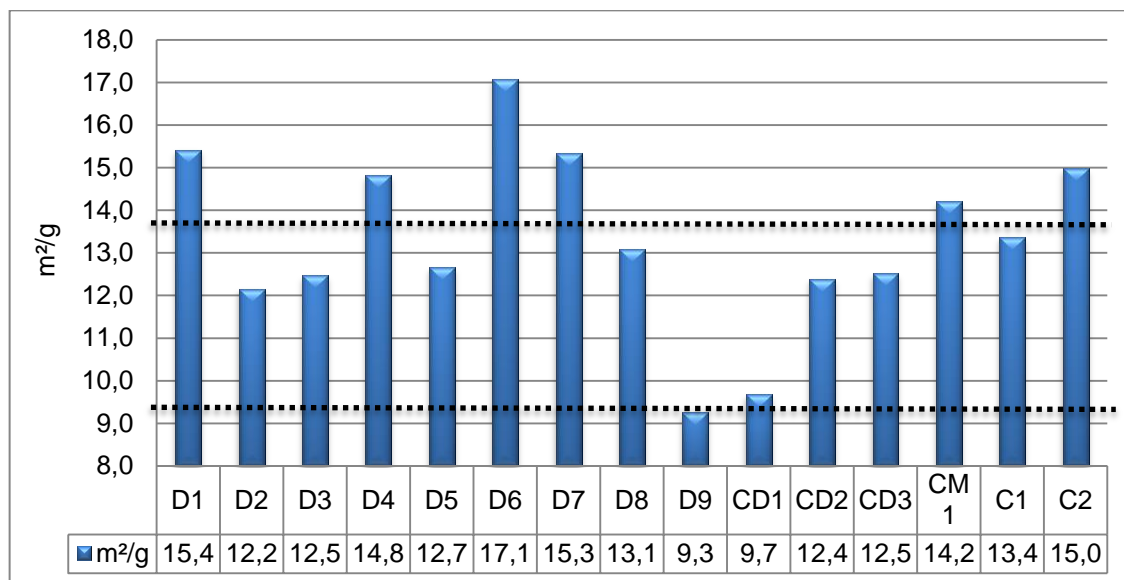


Figura 49 – Resultado de área específica BET das cales.

A partir da Figura 49 as cales foram classificadas em três níveis:

- Área específica alta ($BET > 14$): CM1, D4, C2, D7, D1, D6;
- Área específica intermediária ($14 < BET < 10$): C1, D8, D5, CD3, D3, CD2, D2;
- Área específica baixa ($BET < 10$): CD1, D9.

Comparativamente verifica-se que, no geral, cales mais finas tiveram BET alto ou intermediário e cales mais grossas tiveram BET mais baixo ou intermediário. O que era esperado, pois quanto mais fino um material, maior a tendência de ele ter maior área específica, isso desconsiderando a morfologia do grão.

A granulometria a laser considera que todos os grãos são esféricos e a partir desse dado calcula a área específica. Como se sabe a partícula de cal hidratada não é esférica, tem formato lamelar. Assim, para se ter uma indicação da morfologia do grão, a área específica obtida por BET será dividida pela área específica calculada pela curva de granulometria a laser. Quanto mais próximo de 1 para esse fator, mais

esférica é essa partícula. A Tabela 22 apresenta os resultados de área específica por BET e a calculada (CAL) pela curva granulométrica.

Tabela 22: Fator entre as áreas específicas obtidas por BET e calculadas a partir da curva granulométrica a laser.

Amostra	BET (m ² /g)	Calculado (m ² /g)	BET/Calculado
D1	15,4	0,7592	20,3
D2	12,2	0,3316	36,8
D3	12,5	0,5538	22,6
D4	14,8	1,0364	14,3
D5	12,7	0,8453	15,0
D6	17,1	0,5060	33,8
D7	15,3	0,3213	47,6
D8	13,1	0,7415	17,7
D9	9,3	0,5026	18,5
CD1	9,7	0,3907	24,8
CD2	12,4	0,2054	60,4
CD3	12,5	0,4720	26,5
CM1	14,2	1,1432	12,4
C1	13,4	0,3809	35,2
C2	15,0	0,7067	21,2

Observa-se na Tabela 22 que a relação da área específica por BET e a área específica calculada (BET/Calculado) pela curva da granulometria a laser mostra que existe uma diferença grande entre os valores, isso mostra que a forma do grão é bastante irregular. Quanto maior a relação, maior é a irregularidade do grão. As cales D7 e CD2 apresentam esse valor (BET/Calculado) alto (maior que 40) enquanto as cales D4, D5 e CM1 tiveram esses valores próximos de 15. Com isso, verifica-se que a granulometria pode ter certa relação com esses resultados, mas que a forma do grão pode variar muito de uma cal para outra, como explicado por Guimarães (2002) no item 2.2.1.

Pelos resultados da Tabela 22 observa-se que existe diferença entre a área específica das cales, mas que não há diferenças entre as cales dolomíticas e entre as cálcicas. As cales D1 e C2, por exemplo, apresentam área específica por BET parecidas, apesar das características químicas delas não serem semelhantes.

4.2.4 Massa unitária (MU) e Massa específica (ME)

A Figura 50 encontram-se os resultados de massa unitária e na Figura 51 estão os dados de massa específica das cales estudadas.

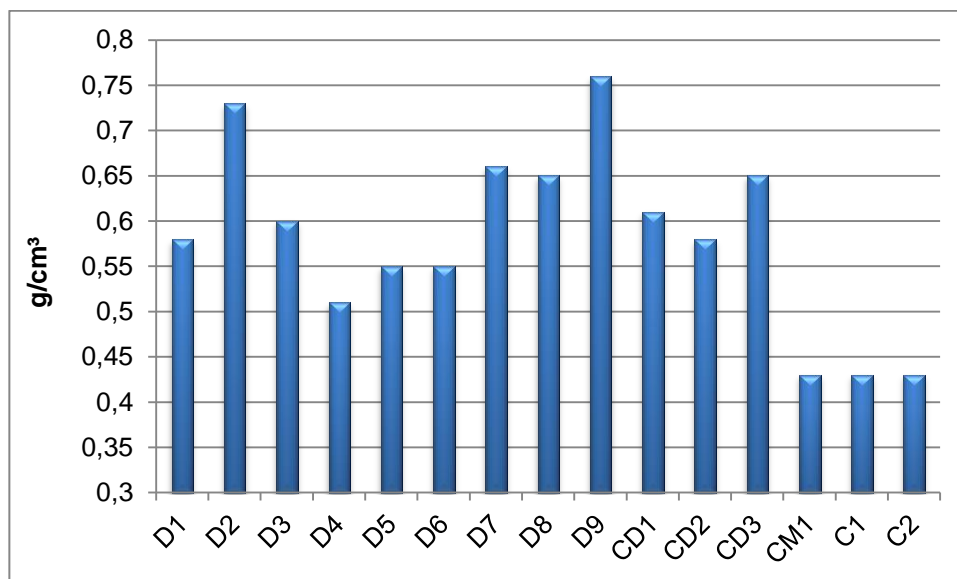


Figura 50 – Resultados de massa unitária das cales analisadas.

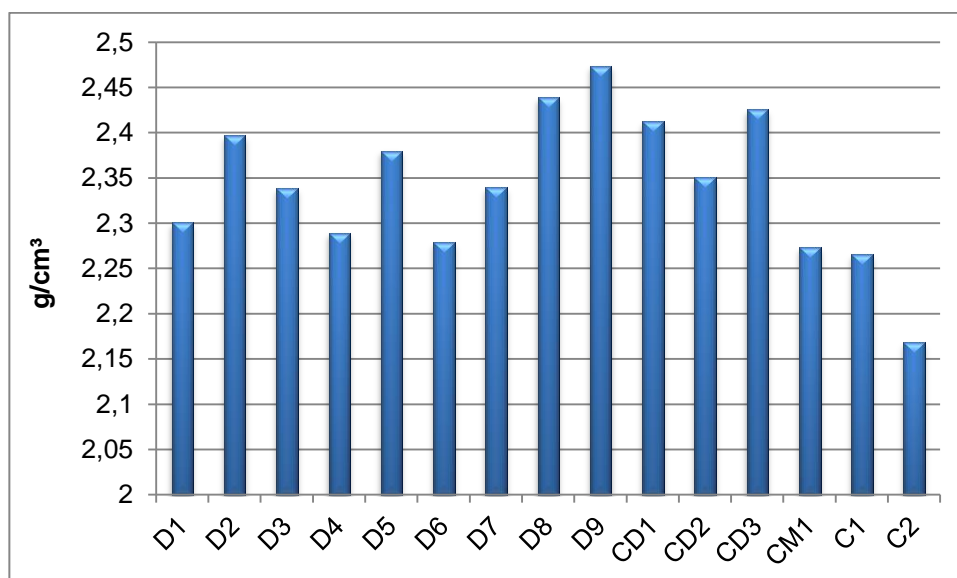


Figura 51 – Resultados de massa específica das cales analisadas.

Pode ser verificado nas Figura 50 e Figura 51, tanto para a massa unitária (MU) e a massa específica (ME), que as cales CM1, C1 e C2 são as que

apresentaram os menores valores menores que $0,45 \text{ g/cm}^3$ para MU e menores que $2,3 \text{ g/cm}^3$ para ME. Essas cales, como observado na análise química, são as cálcicas ou cálcicas magnesianas. Para a massa específica, Guimarães (2002) aponta para valores mais baixos para cales com maior teor de cálcio ($2,3$ a $2,4 \text{ g/cm}^3$) e valores mais altos para as com maior teor de magnésio ($2,4$ a $2,6 \text{ g/cm}^3$).

Como visto na revisão bibliográfica, os cristais de óxido de cálcio são maiores de que os de óxido de magnésio, dessa forma, como as cales mais cálcicas apresentaram menor massa unitária, possivelmente pode ser uma hipótese relacionada ao arranjo desses cristais. Outro fator relacionado à massa unitária é relativo à presença de rocha crua no material. Como visto na Figura 37, as cales com maior teor de CO_2 também apresentaram maior massa unitária, que provavelmente pode se devido à presença de material mal calcinado presente na cal hidratada.

4.2.5 Conclusões da análise física

A partir dos ensaios de caracterização física, conclui-se que o ensaio de finura indicado pela NBR 7175 (2003) não proporciona uma caracterização efetiva da granulometria das cales. Uma cal apresenta um perfil granulométrico e uma morfologia de grão que não é identificada e que pode ser um fator importante quanto ao seu desempenho em argamassas.

A caracterização granulométrica a laser identificou as curvas granulométricas de cada cal, e verificou-se diferença de uma cal para a outra indicando as cales mais finas e mais grossas, não sendo possível identificar diferenças entre os grupos de acordo com o teor de cálcio e magnésio. O ensaio de área específica por BET se mostrou adequado para caracterizar a forma do grão, apresentando um resultado que não é determinado por norma. O resultado mostrou que existe variação entre as cales mas que também não é identificado diferenças entre a classificação por teor de cálcio e magnésio. Como as características químicas não afetaram de forma acentuada a granulometria e a morfologia do grão,

provavelmente essas características podem ser provindas do processo de fabricação.

Com os resultados dos ensaios de massa específica e massa unitária, pode se dar um indicativo de quais cales são cálcicas e quais são dolomíticas, pois cales cálcicas apresentam os valores de massa específica e massas unitária mais baixos. Também pode se ter um melhor controle do material produzido e confirmar dados da análise química, como a possível presença de material mal calcinado, que é inerte e não possui poder aglomerante, já que esse material apresenta massa unitária maior.

4.3 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DA PASTA DE CAL HIDRATADA

A Tabela 23 apresenta um quadro-resumo das amostras de cal e dos teores de água/cal que foram adotados para as pastas.

Tabela 23: Teores de água/cal adotados para cada pasta de cal hidratada

	Relação Água/cal (massa)				
Amostra	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
D1		x	x	x	
D2	x	x			
D3		x	x	x	
D4		x	x	x	
D5		x	x	x	
D6		x	x	x	
D7		x	x	x	
D8	x	x			
D9	x	x	x		
CD1		x	x		
CD2		x	x	x	
CD3	x	x	x		
CM1			x	x	
C1			x	x	x
C2			x	x	x

Como visto na Tabela 23, algumas amostras de cal possibilitaram a elaboração de pastas adequadas ao ensaio a partir de três teores diferentes de água/cal, outras amostras apenas em dois teores foi possível à realização do ensaio. As cales cálcicas C1, e C2, juntamente com a cal magnesiana CM1, que apresentam maior teor de cálcio, só foi possível a execução do ensaio para teores

de água a partir de 0,6. Foi possível executar o ensaio para as cales D2, D8, D9 e CD3 com baixos teores de água, pois essas cales apresentaram altos teores de CO_2 , ou seja, como a parte inerte não tem interação química com a água, essas cales necessitam de menor quantidade de água e possibilitaram a moldagem.

4.3.1 Definição da geometria do ensaio

Para a verificação do perfil reológico das pastas de cal foi necessário definir qual metodologia de ensaio seria mais indicada.

O ensaio Squeeze Flow foi executado com as duas geometrias de ensaio (Figura 34) nas amostras com teores de água/cal de 0,6. Esse foi o teor que resultou no maior número de amostras ensaiadas, possibilitando assim um universo maior de perfis reológicos para serem avaliados.

Os gráficos da Figura 52 apresentam os resultados para teor de água/cal de 0,6, velocidade do ensaio de 0,1 mm/s e punção de 1" e 4".

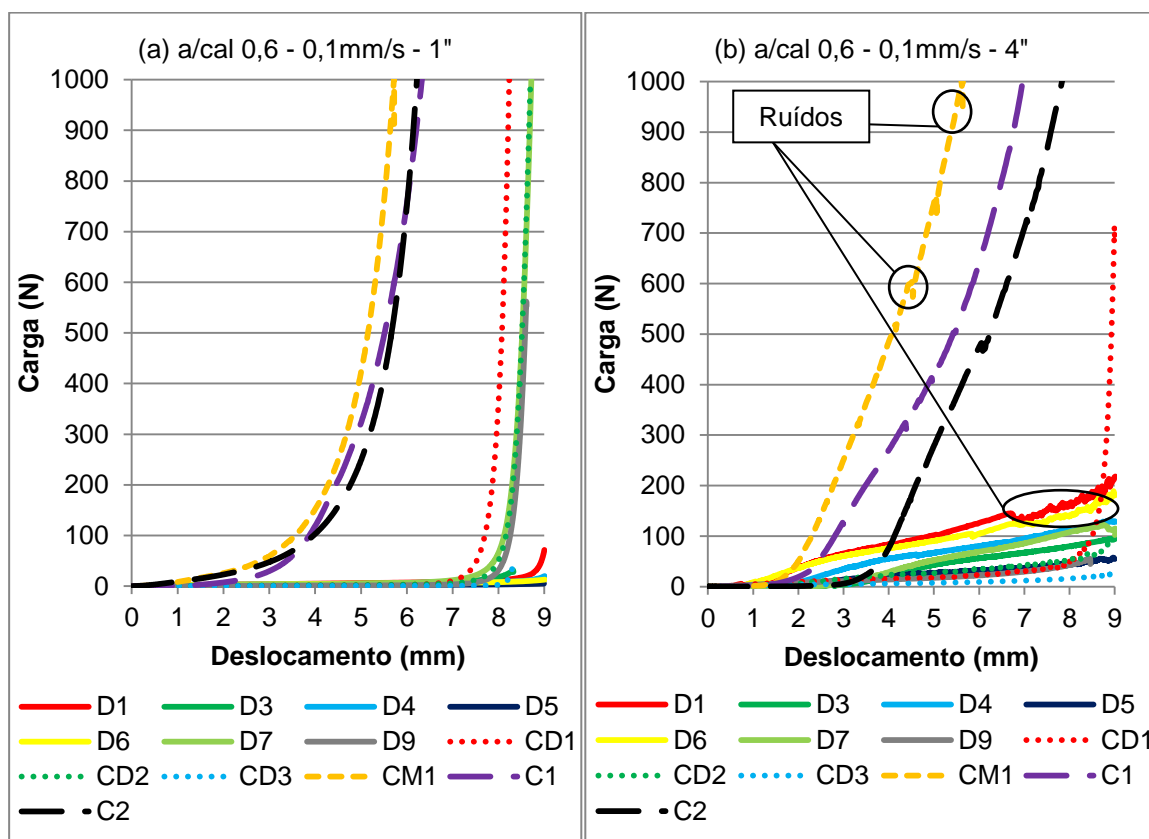


Figura 52 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com teor água/cal = 0,6; (a) velocidade de 0,1 mm/s para punção de 1" ;(b) velocidade de 0,1 mm/s para punção de 4".

Observa-se na Figura 52 que o ensaio com geometria de 4" é mais sensível e diferencia mais as cals, mas verifica-se também a presença de ruídos: estes são exibidos nos picos das curvas devido ao deslocamento do material sobre a base.

Como algumas pastas apresentaram baixa fluidez, verificou-se a necessidade da utilização de um anel para confinar o material, dessa forma o ensaio com punção de 1" e molde de 4" é o mais indicado, pois não permite que o material escoe sobre a placa de suporte. É necessário que o punção seja menor que o molde em pelo menos 3 vezes para evitar forças compressivas como recomendado por Agopyan *et al.* (2005).

Na configuração com o punção de 4" as pastas parecem deslizar livremente sobre a placa metálica de apoio enquanto as mesmas são comprimidas, dessa maneira a rugosidade da placa pode interferir nesse deslocamento e no ruído das pastas. Para a configuração de 1", como o anel permanece confinando a pasta durante o ensaio, não ocorre deslocamento da amostra sobre a base, minimizando o efeito da rugosidade da placa de apoio. Levando-se em consideração as observações de Lofrano (2009) sobre o efeito da rugosidade da placa no resultado do ensaio e afim de obter uma padronização desse ensaio em pasta de cal, optou-se pela configuração com punção de 1".

Dessa forma, os ensaios de Squeeze Flow em pasta de cal foram todos realizados com punção de 1" e molde restritivo de 4", utilizando-se velocidade de 0,1 mm/s e 3 mm/s. A escolha de ambas as velocidades se deu para avaliar as condições das pastas de cal quando submetidas a condições de menor ou maior solicitação de esforços durante a execução de revestimentos de argamassa.

4.3.2 Resultados para teores fixos de água/cal

Os perfis reológicos das pastas de cal apresentados serão com teores água/cal de 0,5 e 0,6, pois foram os teores que possibilitaram a obtenção de um maior número de pastas com consistência adequada ao ensaio Squeeze Flow. Portanto, os perfis para os demais teores estão apresentados no Anexo III.

A Figura 53 apresenta os perfis reológicos das pastas com teor de 0,5 e 0,6 de água/cal e com velocidade de 0,1 mm/s.

As cales CM1, C1 e C2 não aparecem no gráfico para teor de 0,5, pois as pastas ficaram muito consistentes para esse teor de água, impossibilitando a moldagem.

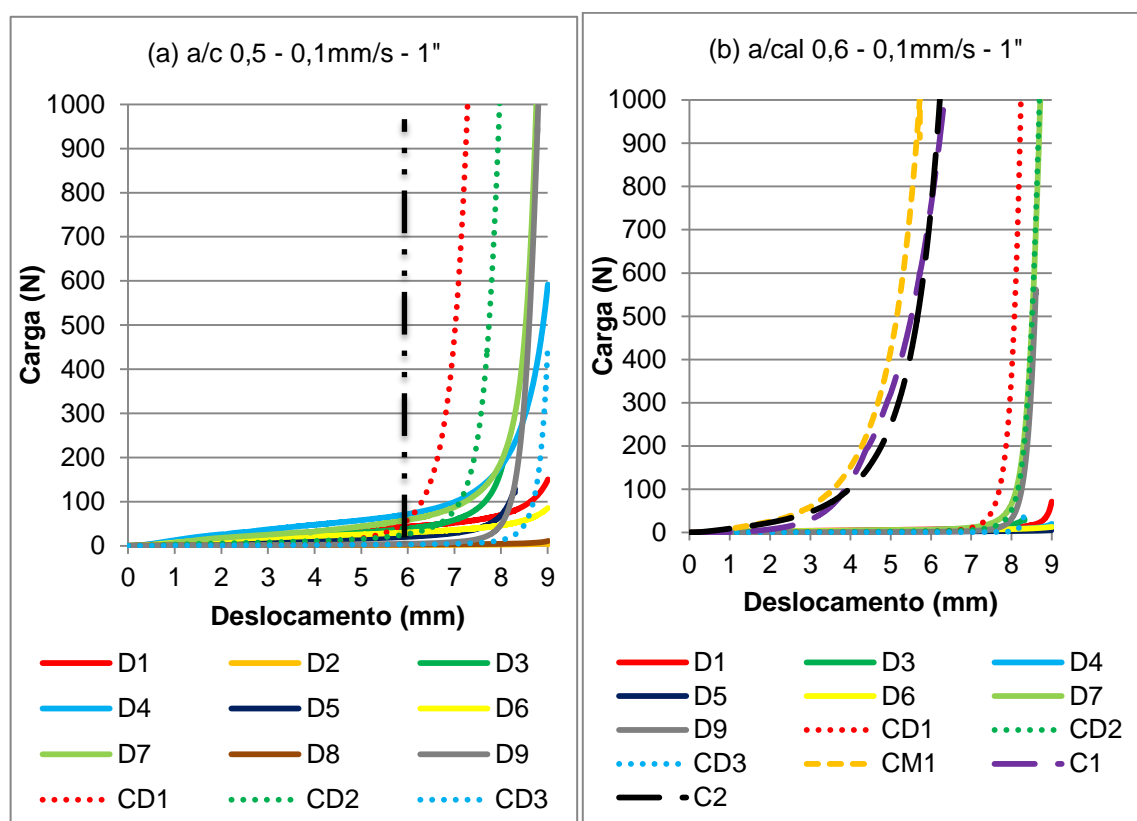


Figura 53 – Resultado do ensaio Squeeze Flow para pasta com teor água/cal 0,5 (a) e 0,6 (b), velocidade 0,1mm/s e punção de 1"

Para o teor de 0,5 pode ser observado pelos resultados na Figura 53 (a) que as cales começam a apresentar certa resistência ao deslocamento a partir de 6 mm de deslocamento, demonstrando alta deformação plástica antes do enrijecimento, representando as regiões II e III respectivamente de acordo com perfil típico do ensaio Squeeze Flow (Figura 21).

As cales CD1 e CD2 são as primeiras a terem elevação do enrijecimento (*strain-hardening*). Essas cales, para esse grupo, apresentam teor maior de cálcio. Essa duas, juntamente com as cales D7 e D8 atingiram carga máxima antes do final do deslocamento (9 mm), dessa maneira apresentando maior dificuldade de aplicação para altas cargas.

Para o teor de 0,6 de água/cal o gráfico mostra as cales CM1, C1 e C2, que ficaram muito rígidas para o ensaio com teor de água/cal de 0,5, apesar de ser possível a execução do ensaio apresentaram baixa plasticidade. A partir dessa observação, o comportamento reológico dessa pasta demonstrou a característica de elevação do enrijecimento (região III) mais rápidas que as outras cales. As cales D2 e D8, que se apresentaram bastante fluídas para o teor de 0,5, não foram possíveis de serem executadas com teor de água/cal de 0,6. A baixa consistência não permitiu a moldagem, pois mesmo com o molde para confinamento a pasta exsudava pela parte inferior do molde.

Para uma visualização mais detalhada dos perfis reológicos, o mesmo gráfico da Figura 53 está apresentado na Figura 54 com escala da carga até 100N.

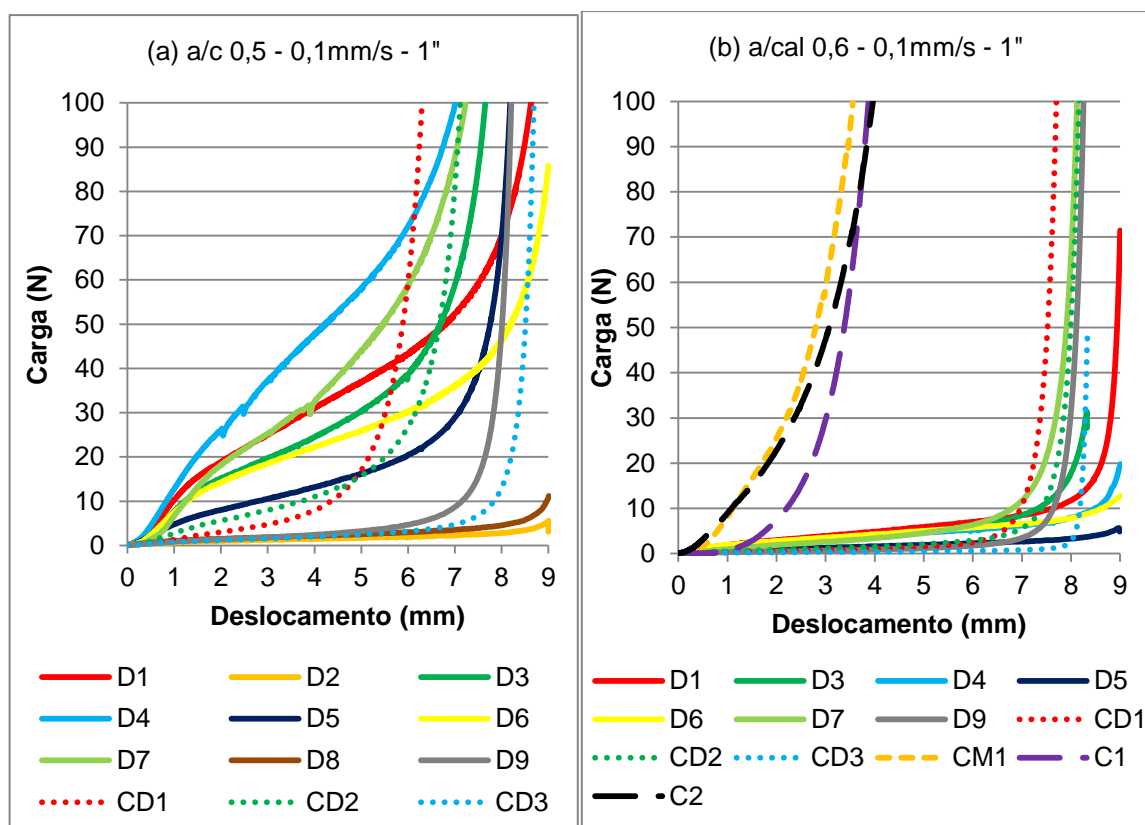


Figura 54 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,5 (a) e 0,6 (b), velocidade 0,1mm/s e punção de 1" com escala de carga reduzida.

Para o teor de 0,5 na Figura 54 (a), ainda é possível perceber uma diferença maior entre o comportamento das cales. As cales CD1 e CD2 comentadas anteriormente como as primeiras a atingir enrijecimento (*strain-hardening*) que é a região III de um perfil típico. Observa-se que as mesmas apresentaram estágio

elástico pouco expressivo (região I), a curva praticamente começa no estado plástico (região II) e passa para o estado de enrijecimento (região III).

Ao contrário desse comportamento, as cales D1, D3, D4, D6 e D7 apresentaram maior resistência para deslocamentos iniciais. Essa restrição ocorre em função do estado de resistência elástica do material, que garante ao material uma propriedade importante como comentado no item 2.3.2.7, pois esse estágio elástico tem provavelmente relação com a tensão de escoamento do material.

Ainda na Figura 54 (a) as cales D2, D8, D9, CD1 e CD2 não apresentaram esse estágio elástico significativo para teor de água de 0,5, provavelmente essas amostras terão dificuldade de serem aplicadas em relação ao suporte do peso próprio pois, para essa condição, apresentam baixa tensão de escoamento e tendem a se deformar com facilidade. As cales com estágio elástico significativo, comparativamente apresentam início do estágio plástico (região II) acima de 10N.

As cales D2 e D8 foram as que apresentam menor resistência ao deslocamento. No momento do ensaio foram as que se apresentaram mais fluídas.

Para o teor de 0,5, as cales que demonstraram esse estágio elástico, todas apresentaram BET alto (maior que $14\text{m}^2/\text{g}$), exceto a D3 que obteve BET intermediário ($10\text{m}^2/\text{g}$ e $14\text{m}^2/\text{g}$). O restante das cales intermediárias e as com BET baixo (menor que $10\text{m}^2/\text{g}$) não apresentaram estágio elástico significativo. Com isso percebe-se que a relação da área específica é importante para garantir que uma cal apresente bom desempenho reológico. Os resultados de BET estão apresentados na Figura 49.

Para o teor de 0,6 pode-se verificar que as cales CM1, C1 e C2 no momento do início do deslocamento já entram no estágio de *strain-hardening*, não apresentando estágio elástico e plástico aparente. Provavelmente na utilização dessas cales seria necessário o emprego de um maior teor de água para comportamento reológico adequado.

Com os resultados verifica-se que cales com maior teor de óxido e cálcio, ou seja, as mais cálcicas, tendem a necessitar de maior teor de água. As cales CM1, C1 e C2, que foram classificadas com maior teor de cálcio conforme Tabela 9, não foi possível realizar a moldagem com teor de água de 0,5, e com o teor de 0,6 pois apresentavam rigidez elevada.

A Figura 55 apresenta as curvas para as pastas com teor de água/cal igual a 0,5 e 0,6 na mesma configuração de ensaio anterior, mas com taxa de cisalhamento superior, igual a 3 mm/s.

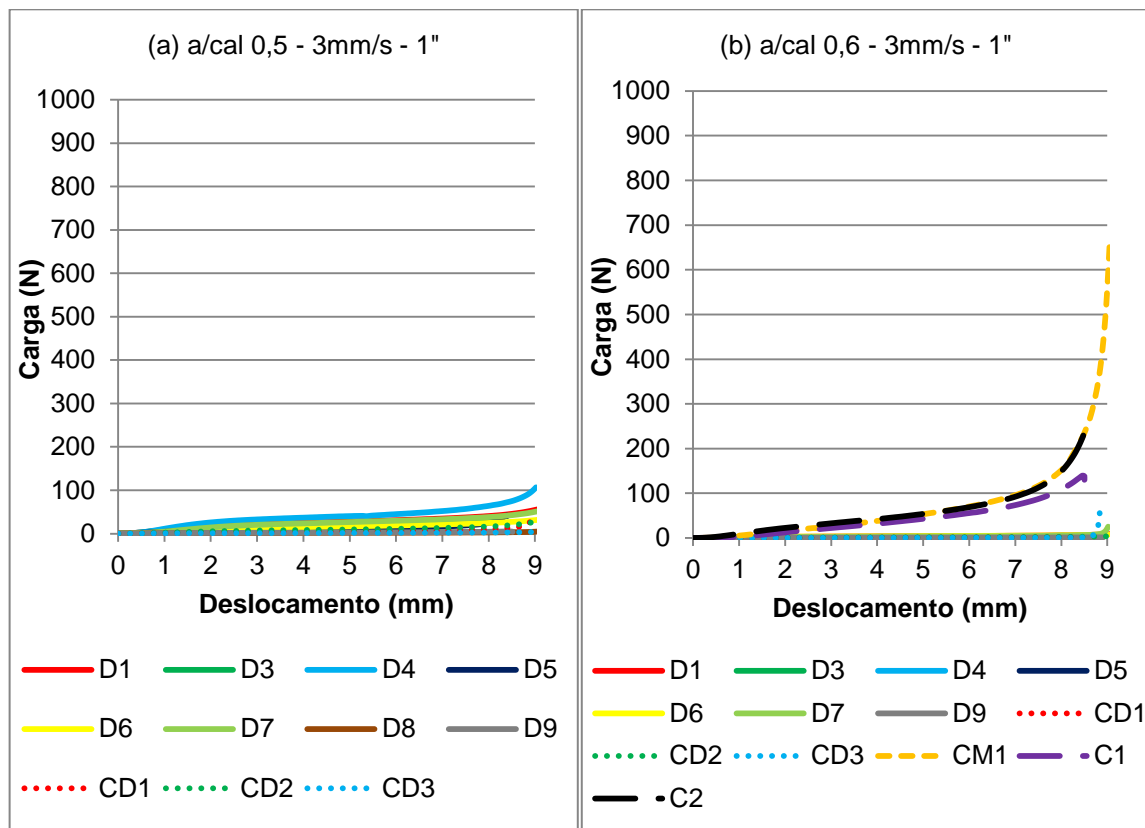


Figura 55 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,5 (a) e 0,6 (b), velocidade 3mm/s e punção de 1"

Observa-se na Figura 55 que os perfis reológicos obtidos com taxa de cisalhamento elevada de 3 mm/s demonstram que as cales oferecem menor resistência ao deslocamento e fluem mais facilmente. Esse comportamento parece refletir a contribuição da pasta de cal na fluidez que é importante quando se reporta a aplicação da argamassa, ou seja, ao momento do lançamento da mesma na parede. Nesse momento submete-se maior esforço ao material e maior deslocamento e, nesse caso, o espalhamento poderá ser facilitado pela contribuição da pasta de cal em que a velocidade é maior. Nesse contexto todas as cales tiveram a característica de fluírem mais facilmente para a maior velocidade de ensaio.

Quando observado o gráfico da Figura 56 que amplia a escala até 100N, verifica-se comportamento semelhante em relação ao estágio elástico das pastas ao que foi comentado com o ensaio com taxa de cisalhamento inferior, igual a 0,1mm/s,

para teor de água de 0,5 as cales que apresentaram estágio elástico mais significativo, foram as que tiveram maior área específica. Já com o teor de água de 0,6 mostrou que as cales cálcicas apresentam maior rigidez para a deformação. O restante apresentou baixa carga para o deslocamento.

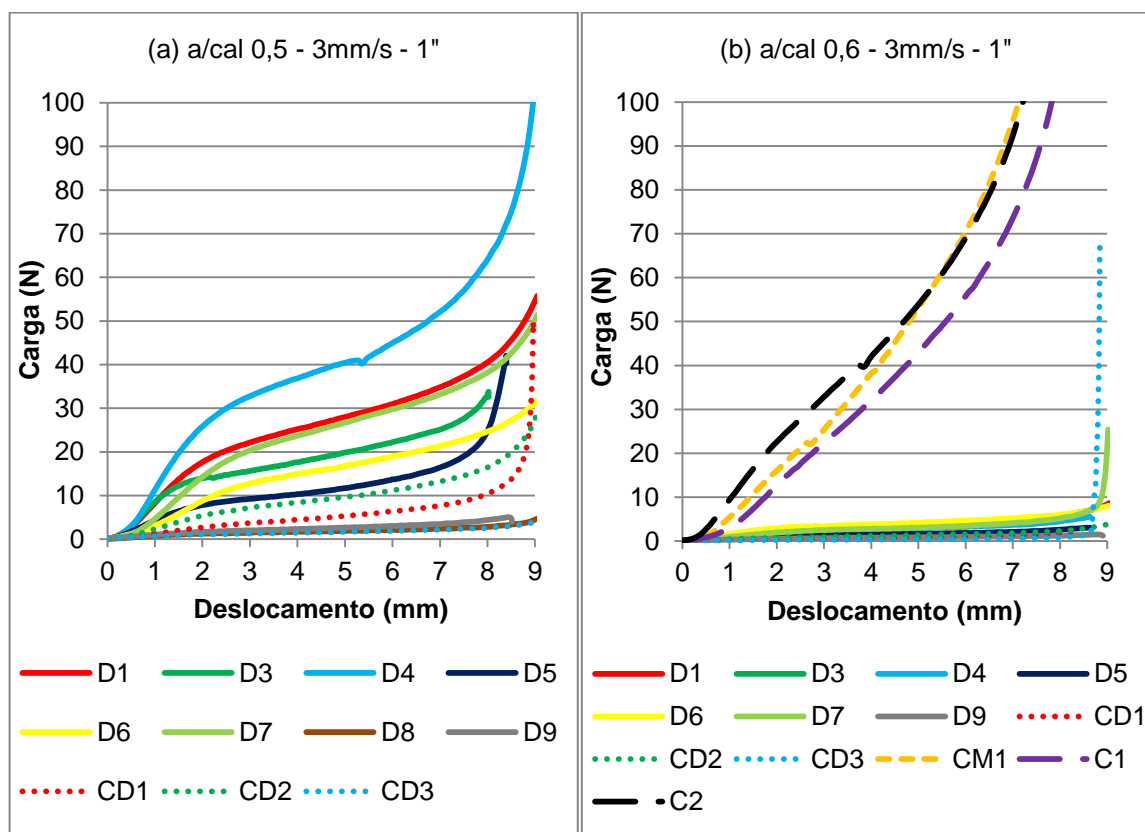


Figura 56 – Resultado do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,5 (a) e 0,6 (b), velocidade 3mm/s e punção de 1" com escala de carga reduzida.

4.3.3 Conclusões

A partir dos resultados verificados para as pastas com teores de 0,5 e 0,6 de água/cal, percebeu-se que as cales com maior teor de cálcio provavelmente necessitam de maior teor de água para terem um perfil reológico adequado. Ou seja, que apresentem um estágio elástico (região I) para sustentação do peso próprio, um estágio plástico (região II) para facilitar a aplicação e um estágio de embricamento (região III) baixo para não dificultar o seu manuseio. A relação de teor de óxido de cálcio com óxido de magnésio apresentados na Tabela 9 foi a que mais influenciou o comportamento reológico da cal. As cales CM1, C1 e C2 com maior teor de óxido de cálcio se comportaram de forma mais rígida em relação às com maior teor de

magnésio para um mesmo teor de água. A área específica por BET para as cales D1, D4, D6 e D7 foi importante para descrever a fase elástica do material - com área específica mais alta, a cal hidratada tende a apresentar tensão de escoamento maior.

4.3.4 Resultados das pastas com consistência normal

Com o procedimento de pasta de consistência normal foram obtidos os seguintes teores de água/cal (massa) de acordo com a Tabela 24.

Tabela 24: Teores de água/cal pelo ensaio de consistência normal

Amostra	Relação Água/cal
D1	0,52
D2	0,36
D3	-
D4	-
D5	-
D6	0,51
D7	0,5
D8	0,39
D9	0,35
CD1	0,46
CD2	-
CD3	-
CM1	0,67
C1	0,63
C2	0,64

Na Figura 57 estão apresentados os resultados de Squeeze Flow para as pastas de cal com consistência normal, com taxa de cisalhamento de 0,1mm/s e 3 mm/s.

Para a taxa de cisalhamento de 0,1mm/s observa-se na Figura 57 que as cales mais cálcicas C1, C2, CM1, CD1, ou seja, com maior teor de cálcio, mesmo alterando o teor de água para que elas apresentassem consistências semelhantes, entraram em estágio de embricamento antes das com menor teor de cálcio. Para a taxa de cisalhamento de 3 mm/s apenas a cal CM1 apresentou o estágio de embricamento. Assim demonstrando que para taxas maiores a cal hidratada apresenta menor restrição ao deslocamento.

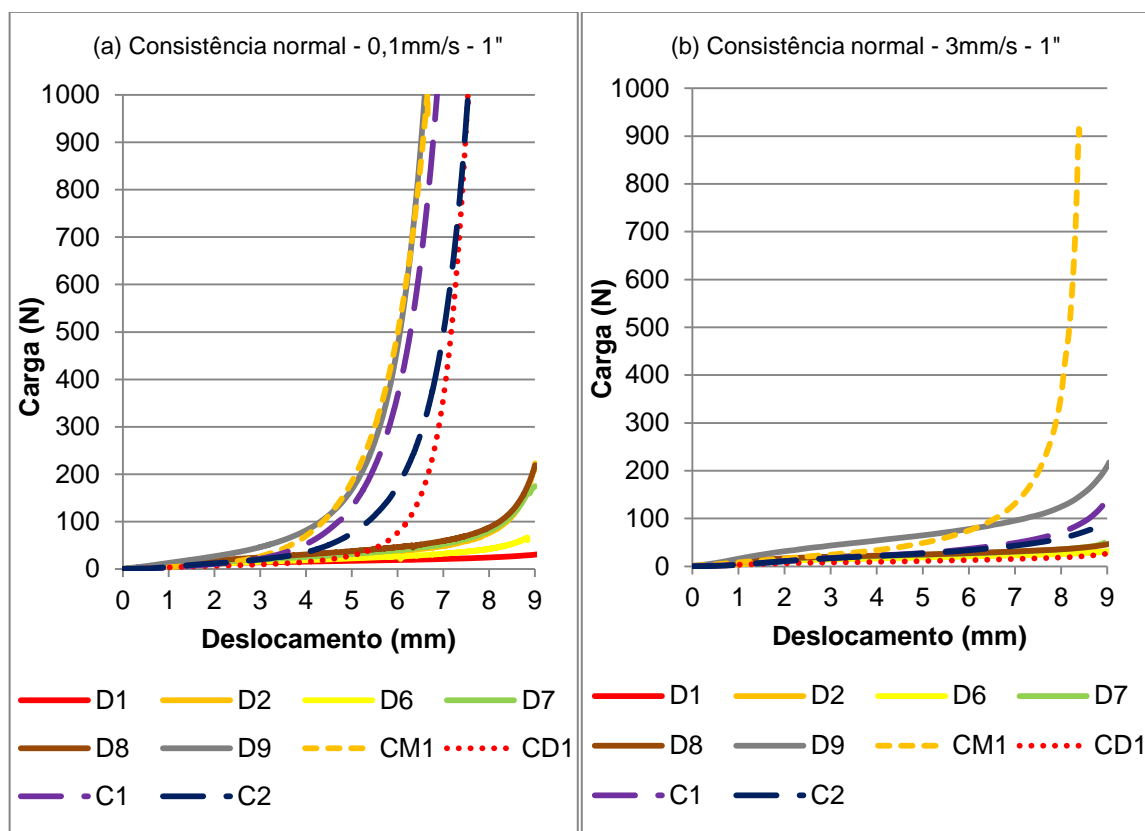


Figura 57 – Resultado do ensaio Squeeze Flow para pasta de consistência normal, taxa de cisalhamento de 0,1mm/s (a) e 3 mm/s (b) e punção de 1".

A Figura 58 apresenta os mesmos resultados apresentados na Figura 57, mas com escala ampliada para a carga.

Os gráficos mostram que todas as cales apresentam estágio elástico, isso é importante para utilização em argamassas. Desta forma, verifica-se que cada material apresenta um teor de água adequado que lhe garante a presença de um estágio elástico mais significativo.

No entanto, cabe ressaltar que como verificado na Tabela 24 a quantidade de água para uma pasta com consistência semelhante é bastante diferente, ocorrendo uma variação de 0,35 até 0,67. Essa é uma característica importante do material que pode influenciar no comportamento da argamassa, pois a necessidade de maior quantidade de água para uma argamassa poder alterar características como resistência mecânica e porosidade.

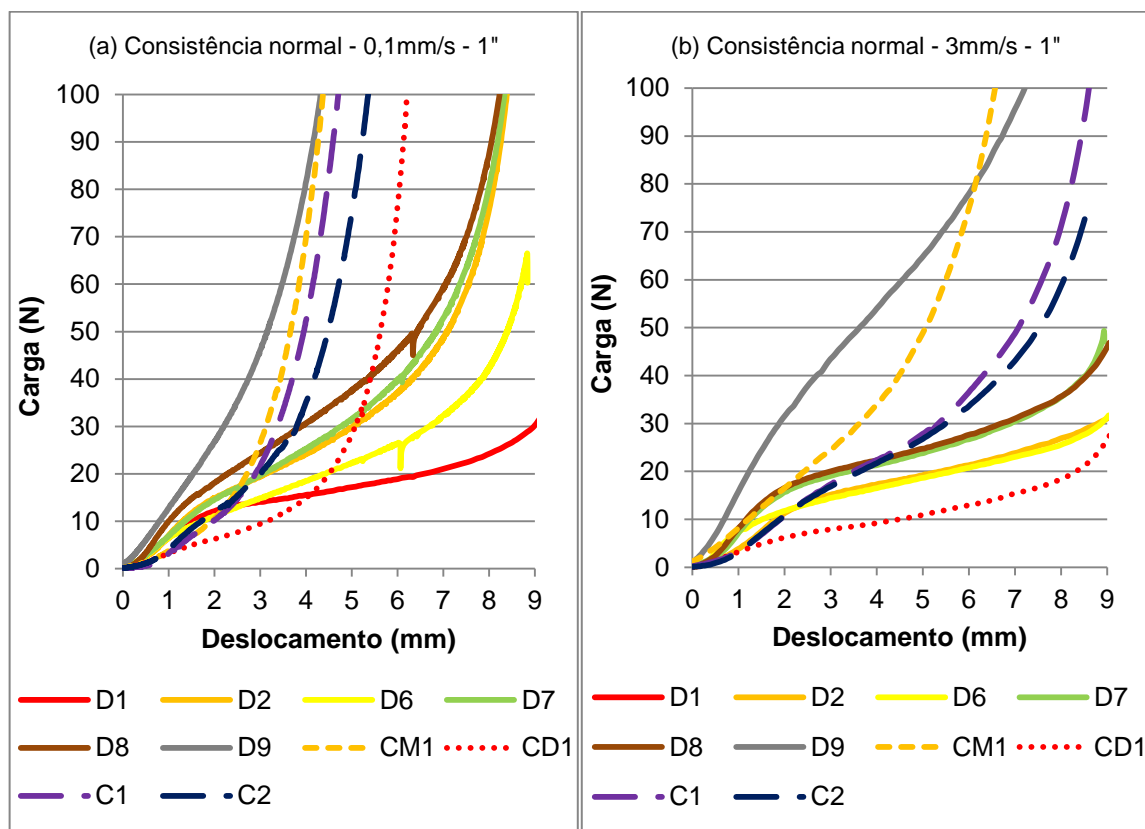


Figura 58 – Resultado do ensaio Squeeze Flow para pasta de consistência normal, velocidade 0,1mm/s (a) e 3 mm/s (b) punção de 1" com escala de carga reduzida.

Observa-se na Figura 58 que, para a taxa de cisalhamento de 0,1mm/s, a cal D9 entra diretamente no estágio de *strain-hardening*. Essa característica provavelmente foi em função de apresentar grãos maiores do que o restante das amostras, como verificado pelo resultado de D_{90} (Tabela 21), o que pode provocar o embricamento antecipado no ensaio. Apesar de as cales apresentarem consistências semelhantes à cal D9, provavelmente apresentaria mais dificuldade de aplicação em relação às outras cales.

4.3.5 Conclusões

A partir dos resultados de pasta de consistência normal, verificou-se que ele representa melhor o comportamento da cal, pois as cales apresentam comportamentos semelhantes quanto à presença dos estágios elástico, plástico e embricamento. Porém, a quantidade de água utilizada em cada pasta foi diferente.

Com os resultados de pasta de consistência normal, observou-se que uma cal pode necessitar de quantidades bastante diferentes de água para apresentar comportamentos reológicos semelhantes, ou seja, as características físicas ou químicas demandam essa quantidade de água para atingir o perfil reológico. Dentre as propriedades químicas, cales mais cálcicas demandaram maior quantidade de água. Dentre as características físicas, as cales dolomíticas com maior área superficial por BET também necessitaram de maior teor de água.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou as características químicas, físicas e a reologia da pasta de cales de mercado. Foi possível verificar que as cales possuem diferenças químicas dependendo do tipo de rocha que influenciam o comportamento reológico da pasta. Também foi possível reconhecer características físicas que não eram identificadas pelos ensaios tradicionais. De um modo geral, as novas técnicas contribuíram para identificação mais aprofundada das características da cal, principalmente da granulometria e da morfologia. Foi possível observar também o potencial da análise química por FRX e TG possibilitando sua utilização para análise da cal. As características químicas e físicas contribuem para o comportamento reológico desse material, com isso o ensaio reológico Squeeze Flow mostrou ser um bom recurso para visualização desse comportamento.

No que se refere a caracterização química, a caracterização por FRX apresentou boa correlação com a análise química tradicional estabelecida na NBR 7175 (2003). Apesar de apresentarem resultados diferentes, o ajuste do padrão analítico para o FRX pode adequar o ensaio para a cal hidratada.

Como a análise química por FRX não identificou o teor de CO_2 , foi utilizada a análise termogravimétrica, que além de fornecer esse dado que é necessário para a classificação do produto segundo a norma, apresenta um perfil de perda de massa para a cal, podendo identificar mais parâmetros. No entanto, a técnica apresentou teores de CO_2 superiores à análise química. A diferença foi verificada pelo perfil de perda de massa indicando ocorrência de recarbonatação do material que pode ter sido provocada pela condição de armazenamento ou pelo procedimento de ensaio. Isso deve ser verificado para se padronizar o ensaio para a cal hidratada.

Em relação à classificação física, verificou-se que a finura do material executada a partir do ensaio normatizado não caracteriza o material de maneira completa. Dessa maneira, a caracterização granulométrica a laser é importante para caracterizar de maneira eficiente a cal hidratada pois identifica um perfil granulométrico. Outra característica física da cal que não é identificada é a morfologia do grão, assim a caracterização da área específica por BET é necessária para caracterizar a cal hidratada de maneira mais completa. Os resultados

apresentaram que existe variação entre as cales, mas que não foi possível identificar alguma relação com as características químicas. Com os ensaios de massa específica e massa unitária, pode-se ter um melhor controle do material produzido.

Em relação ao comportamento reológico, para um teor fixo de água/cal verificou-se que as cales com maior teor de cálcio necessitaram de maior teor de água para apresentar perfil reológico característico, apresentando um estágio elástico, um plástico e um de embricamento. A relação entre os teores de óxido de cálcio e óxido de magnésio foi a de maior influência no comportamento reológico das pastas de cal. As pastas de cales com maior teor de óxido de cálcio se comportaram de forma mais rígida em relação às aquelas com maior teor de magnésio, considerando-se um mesmo teor de água.

De um modo geral, verificou-se também que a área específica das cales apresentou relação com o comportamento reológico das pastas na sua fase elástica, fase caracterizada pela tensão de escoamento do material. Cales com maior área específica tenderam a apresentar tensão de escoamento superior.

Devido às diferenças encontradas entre os resultados das pastas com teor fixo de água/cal foi executado o ensaio Squeeze Flow na pasta de cal hidratada com consistência normal. Verificou-se que para essa condição as cales apresentam comportamentos semelhantes quanto à presença dos estágios elástico, plástico e embricamento, mas que diferem-se entre si em relação às características de cada cal. Dentre as propriedades químicas, cales mais cálcicas demandaram maior quantidade de água. Dentre as características físicas, as cales dolomíticas com maior área superficial por BET também necessitaram de maior teor de água.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificação das diferenças entre os resultados da análise química tradicional e FRX no que se refere basicamente à técnica e ao padrão analítico adotado.
- Aprofundamento do método de termogravimetria aplicado a cal hidratada com alíquotas iguais para a TG e ensaio tradicional, verificando a influência da atmosfera de nitrogênio e de CO₂.

- Verificação dos resultados de granulometria a laser por diferentes equipamentos visando padronização do método.
- Estudo do perfil reológico de argamassas com cales em conjunto com o perfil reológico das pastas de cal, visando identificar perfis mais adequados para as cales em pasta em função da sua natureza química e física.
- Estudo de um método para avaliação a retenção de água da pasta de cal hidratada.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOPYAN, A.K.; CARDOSO, F. A.; PILEGGI, R. G.; JOHN, V. M.; CARBONE, C. Análise reológica de pastas para revestimentos à base de gesso por Squeeze-flow. VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia em Argamassa. Florianópolis. 2005.

AGOPYAN, V. A cal na engenharia civil. Anais V REUNIÃO ABERTA DA INDÚSTRIA DA CAL: O USO DA CAL NA ENGENHARIA CIVIL. São Paulo, p. 27-36. 1985.

ALBRECHT, K. O.; WAGENBACH, K. S.; SATRIO, J. A.; SHANKS, B. H.; WHEELOCK, T. D., Development of a CaO-Based CO₂ Sorbent with Improved Cyclic Stability, Ind. Eng. Chem. Res., v. 47, p. 7841-7848, 2008.

ALLEN, J. P.; PARKER, S. C.; PRICE, D. W., Atomistic Simulation of the Surface Carbonation of Calcium and Magnesium Oxide Surfaces, The Journal of Physical Chemistry C, v. 113, p. 8320-8328, 2009.

ALMEIDA JR, H.; LOPES, I. J.; MARTINS,, J. M.; SABBATINI, F. H. Avaliação das características de revestimentos produzidos com argamassa industrializadas. I Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassa. Goiânia, 1995.

APDC – ASSOCIAÇÃO DE PRODUTORES DE DERIVADOS DO CALCÁRIO. Colombo-PR. ATA no. 225^a. Reunião Ordinária da Assembleia Geral da APDC –23 de maio de 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 23: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica.. Rio de Janeiro. 2001.

_____. NBR NM 43: Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 2003.

_____. NBR 6473: Cal virgem e cal hidratada - Análise química. Rio de Janeiro, 2003.

_____. NBR 7175: Cal hidratada para argamassas – requisitos. Rio de Janeiro, 2003.

_____. NBR 9289: Cal hidratada para argamassas – Determinação da finura. Rio de Janeiro, 2000.

_____. NBR 9206: Cal hidratada para argamassas - Determinação da plasticidade. Rio de Janeiro, 2003.

_____. NBR 9205: Cal hidratada para argamassas - Determinação da estabilidade. Rio de Janeiro, 2001.

_____. NBR 9207: Cal hidratada para argamassas - Determinação da capacidade de incorporação de areia no plastômetro de Voss. Rio de Janeiro, 2000.

_____. NBR 9290: Cal hidrata para argamassas - Determinação de retenção de água - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1996.

_____. NBR 14399: Cal hidratada para argamassas - Determinação da água da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 1999.

_____. NBR 6471: Cal virgem e cal hidratada - Retirada e preparação de amostra - Procedimento. Rio de Janeiro, 1998.

_____. NBR 9289: Cal hidratada para argamassas - Determinação da finura. Rio de Janeiro, 2000.

_____. NBR 15839: Argamassa de assentamento e revestimento de paredes e tetos – Caracterização reológica pelo método squeeze-flow. Rio de Janeiro, 2010.

BANFILL, P. F. G. The rheology of fresh mortar – a review. VI Simpósio Brasileiro de tecnologia das argamassas. Florianópolis. 2005.

BARBOSA, W. S.; JOHN, V. M.; PILEGGI, R. G. Alteração do comportamento reológico de pastas devido à presença de base porosa. VIII Simpósio Brasileiro de Tecnologia em Argamassa. Curitiba. 2009.

BARBOSA, W. S.; JOHN, V. M.; PILEGGI, R. G. Squeeze-flow em pastas cimentícias sobre substratos porosos. IX Simpósio Brasileiro de Tecnologia em Argamassa – SBTA. Belo Horizonte. 2011.

BAUER, E. Resistência a penetração da chuva em fachadas de alvenaria de matérias cerâmicas: uma análise de desempenho. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1987.

BAUER, E. Revestimentos de argamassa - características e peculiaridades. 1. ed. BRASÍLIA: LEM-UnB - SINDUSCON/DF. 2005.

BERNARDO, J. R. M. Catalisadores Heterogêneos Básicos para a Produção de Biodiesel. Dissertação (Mestrado). Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Lisboa, 2010.

BRIZOLA, Rodrigo Matzenbacher. Microestrutura do Cobrimento de Concretos com Altos Teores de Escória e Cinza Volante Ativadas por Cimento Portland e Cal Hidratada. Dissertação de Mestrado. Santa Maria, Rio Grande do Sul. 2007.

CARASEK, H. Argamassas. In: ISAIA, G. C. Materiais de Construção Civil. 2 ed. v. 2. Instituto Brasileiro do Concreto – IBRACON. São Paulo. 2010.

CARDOSO, F. A. Método de formulação de argamassas de revestimento baseado em distribuição granulométrica e comportamento reológico. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2009.

CARDOSO, F. A.; AGOPYAN, A. C.; CARBONE, C.; JOHN, V. M.; PILEGGI, R. G. Squeeze flow as a tool for developing optimized gypsum plaster. Construction and Building Materials. v. 23, p. 1349-1353, 2009.

CARDOSO, Fábio A.; PILEGGI, Rafael G.; JOHN, Vanderley M. Caracterização reológica de argamassas pelo método de Squeeze-flow. VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia em Argamassa. Florianópolis. 2005.

CE 18:100.06 - Comissão de Estudos de Cal. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. CB-18 Comitê Brasileiro de Cimento, Concreto e Agragados. ATA: 2ª Reunião 2012. 19 de Abril de 2012a.

CE 18:100.06 - Comissão de Estudos de Cal. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. CB-18 Comitê Brasileiro de Cimento, Concreto e Agragados. ATA: 5ª Reunião 2012. 23 de Agosto de 2012b.

CE 18:100.06 - Comissão de Estudos de Cal. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. CB-18 Comitê Brasileiro de Cimento, Concreto e Agradados. ATA: 7ª Reunião 2012. 25 de Outubro de 2012c.

CE 18:100.06 - Comissão de Estudos de Cal. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. CB-18 Comitê Brasileiro de Cimento, Concreto e Agradados. ATA: 1ª Reunião 2013. 03 de Abril de 2013.

ASSOCIAÇÃO DE PRODUTORES DE DERIVADOS DO CALCÁRIO. Colombo-PR. ATA no. 225ª. Reunião Ordinária da Assembleia Geral da APDC –23 de maio de 2013.

CINCOTTO, M. A.; QUARCIONI, V.; THOMAZ, O.; CRUXEN BARROS DE OLIVEIRA, Mirian. Caracterização da Porosidade de Argamassa Mista Endurecida de Cimento e Cal com Vistas à Durabilidade. IV Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, Brasília. 2001. 1 CD-ROM.

CINCOTTO, M. A. Análise Quantitativa da Cal Hidratada: Quantificação da fração não hidratada. Texto apresentado ao CE 18:100.06 - Comissão de Estudos de Cal. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. CB-18 Comitê Brasileiro de Cimento, Concreto e Agradados. ATA: 2ª Reunião 2012. 19 de Abril de 2012.

CINCOTTO, M. A.; QUARCIONI V.A.; JOHN, V.M. J. F. A cal na construção civil. In: ISAIA, G.C. (Ed). MATERIAIS DE CONTRUÇÃO CIVIL – e princípios de ciência e engenharia de materiais. São Paulo - SP - Brasil: IBRACON, 2010a. p. 695-726.

CINCOTTO, M. A.; REPETTE W. L.; QUARCIONI V. A.; JOHN, V. M.. O Efeito da Carbonatação na Porosidade de Argamassas de Cimento, Cal e Cimento: Cal. 3º Congresso Português de Argamassas e Etics. Lisboa. 2010b.

CINCOTTO, M. A.; SILVA, M.A.C.; CARASEK, H. Argamassas de revestimento: características, propriedades e métodos de ensaio. Boletim 68 IPT. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo. 1995.

COELHO, A. Z. G.; TORGAL, F. P.; JALALI, S. A Cal da Construção. Edição TecMinho. Guimarães, 2009.

COSTA, M. R. M. M. Análise comparativa de argamassas colantes de mercado através de parâmetros reológicos. Tese (Doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São, São Paulo, 2006.

COUTINHO, J.S. Materiais de Construção 2. Ligantes e Caldas. Departamento de engenharia civil. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2006.

CRNKOVIC, P. M.; POLITO, W. L.; SILVA FILHO, C. G.; MILIOLI, F. E.; PAGLIUSO J. D. O efeito da granulometria na decrepitação durante a decomposição térmica de calcários e carvão, *Quim. Nova*, v. 27, n. 1, p. 58-61, 2004

CUKIERMAN, J.; COSTA, M. R. M. M.; SEABRA, M. Programa de qualidade da cal hidratada para a construção civil – histórico do setor e avanço conquistados. V Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. São Paulo, 2003.

CULTRONE, G.; SEBASTIA, E.; HUERTAS, M. O. Forced and natural carbonation of lime-based mortars with and without additives: Mineralogical and textural changes. *Cement and Concrete Research*. V. 35, p. 2278–2289. 2005.

DOBNER, S.; STERNS, L.; GRAFF, R. A.; SQUIRES, A. M., Cyclic Calcination and Recarbonation of Calcined Dolomite, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. v. 16, p. 479-486, 1977.

FARIA, P.; HENRIQUES, F., RATO V. Comparative evaluation of lime mortars for architectural conservation. *Journal of Cultural Heritage*, v. 9, p. 338-346. Lisboa, 2008.

GARAY, A. G.; COSTA, M. R. M. M.; MATTANA A. J. Diagnóstico e caracterização de argamassas mistas do sul do Brasil produzidas a partir de argamassas pré-misturadas de cal e areia em obras e em usinas. VIII Simpósio Brasileiro de Tecnologia em Argamassa. Curitiba, 2009.

GEMELLI, E. Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização. Rio de Janeiro, LTC. 2001.

GUIMARÃES, J. E. P. A cal: Fundamentos e aplicações na engenharia civil. 2.ed. Pini, São Paulo, 2002.

HASSANZADEH, A.; ABASSIAN, J. Regenerable MgO-Based Sorbents for High Temperature CO₂ Removal from Syngas: 1. Sorbent Development, Evaluation, and Reaction Modeling, *Fuel*, v. 89, p. 1287-1297, 2010.

HEIKAL, M., EL-DIDAMONY, H., MORSY, M.S. Limestone-filled pozzolanic cement. *Cement and Concrete Research*, Elsevier Science (ed). V.30, p. 1827-1834, 2000.

JENSEN, M. B.; PETTERSSON, L. G. M.; SWANG, O.; OLSBYE, U., CO₂ Sorption on MgO and CaO Surfaces: A Comparative Quantum Chemical Cluster Study, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, p. 16774-16781, 2005.

JOHANNESSON, B.; UTGENANT, P. Microstructural Changes caused by Carbonation of Cement Mortar. *Cement and Concrete Research*, v. 31, p. 925-931, 2001.

JOHN, V. M. Repensando o papel da cal hidratada nas argamassas. V Simpósio Brasileiro de Tecnologia em Argamassa, São Paulo. 2003.

KADOSOV, E.; BURGHHAUS, U., Adsorption Kinetics and Dynamics of CO, NO, and CO₂ on Reduced CaO (100), *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 7390-7400, 2008.

KANAN, Maria Isabel. Manual de Conservação e Intervenção em Argamassas e Revestimentos à Base de Cal. Brasília, DF : Iphan / Programa Monumenta, 2008.

LANAS, J., ALVAREZ, J.I., Dolomitic limes: evolution of the slaking process under different conditions. *Thermochimica Acta*. v. 423, p. 1-12. 2004.

LAWRENCE, R.; MAYS, T.; RIGBY, S.; WALKER, P.; D'AYALA, D. Effects of carbonation on the pore structure of non-hydraulic lime mortars. *Cement and Concrete Research*. Vol. 37, pp. 1059-1069. 2007.

LEE, D. K., An Apparent Kinetic Model for the Carbonation of Calcium Oxide by Carbon Dioxide, *Chemical Engineering Journal*, v. 100, p. 71-77, 2004.

LINDÉN, I.; BACKMAN, P.; BRINK, A.; HUPA M., Influence of Water Vapor on Carbonation of CaO in the Temperature Range 400-550°C, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, p.1867-1876. 2011.

LOFRANO, F. C.; CARDOSO, F. A.; PILEGGI, R. G.; JOHN, V. M. Influência da rugosidade das placas na caracterização reológica de argamassas por Squeeze-flow. VIII Simpósio Brasileiro de Tecnologia em Argamassa. Curitiba. 2009.

MANOVIC, V.; ANTHONY, E. J., Carbonation of CaO-Based Sorbents Enhanced by Steam Addition, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 9105-9110, 2010.

MARINHO, L. F. e BOSCHI, A. O. A expansão térmica dos revestimentos cerâmicos, parte VI. Efeitos da adição de dolomita. *Cerâmica Industrial* (5), novembro/dezembro, p. 21-23. 2000.

MATTANA, A. J.; COSTA, M. R.M.M. Avaliação da porosidade em argamassas por microtomografia de raios-x (micro-CT). 4º Congresso Português de Argamassas e Etics. Coimbra. 2012.

MDIC (BRASIL) – Ministério d Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Plano de desenvolvimento APL da cal e calcário do Paraná. Brasília, 2006. 19 p.

MINEROPAR (PARANÁ) – MINERAIS DO PARANÁ S.A. Plano Diretor de Mineração para a Região Metropolitana de Curitiba. Curitiba: MINEROPAR, 288 p. 2004.

MME (BRASIL) – Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral. Anuário estatístico do setor transformação de não metálicos. Brasília, p. 86. 2012.

MOSQUERA, M. J.; Benítez, D. Perry, S. H. Pore structure in mortars applied on restoration: Effect on properties relevant to decay of granite buildings. *Cement and Concrete Research*, v. 32, p. 1883-1888, 2002.

NIKULSHINA, V.; GÁLVEZ, M. E.; STEINFELD, A., Kinetic Analysis of the Carbonation Reactions for the Capture of CO₂ from Air Via the Ca(OH)₂-CaCO₃-CaO Solar Thermochemical Cycle *Chemical Engineering Journal*, v. 129, p. 75-83, 2007.

NIKULSHINA, V.; STEINFELD, A., CO₂ Capture from Air Via CaO-Carbonation Using a Solar-Driven Fluidized Bed Reactor – Effect of Temperature and Water Vapor Concentration, *Chemical Engineering Journal*, v. 155, p. 867-873, 2009.

PAIVA, S.C.; GOMES. E.A.; OLIVEIRA, R.A. Controle de qualidade da cal para argamassas – metodologias alternativas. Revista Ciência e Tecnologia. Ano 1, nº 1, p. 1-11. 2007.

PEREIRA, Eduardo. Estudo da influência das propriedades de argamassas colantes na resistência de aderência de revestimentos cerâmicos aplicados no assentamento de piso sobre piso. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná – Curitiba, 2012.

PILEGGI, R. G. Ferramentas para o estudo e desenvolvimento de concretos refratários. 2001. 187p. Tese de doutorado. Universidade de São Carlos, 2001.

POTGIETER, J.H.; POTGIETER, S.S.; MOJA, S.J. MULABA-BAFUBIANDI, A. An empirical study of fator influencing lime slaking. Part I: production and storage conditions. Minerals Engineering, v. 15, 201-203. 2002

QUARCIONI, V. A. Reconstituição de traço de argamassas: atualização do Método IPT. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1998.

QUARCIONI, V. A. Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland – estudo em pasta. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo, 2008.

QUARCIONI, V. A. ZUQUIM, M. P. S.; MENEZES, P. M. L.; CHOTOLI, F. F.; OLIVEIRA, M. C. B. Caracterização microestrutural de argamassas selecionadas de cimento e cales hidratadas cálcica e dolomítica por microscopia óptica. IX Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. Belo Horizonte, 2011.

QUARCIONI, V. A.; CINCOTTO, M. A. Influência da cal em propriedades mecânicas de argamassas. VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. Florianópolis, 2005.

RAGO, F.; CINCOTTO, M.A. Influência do tipo da cal na reologia das pastas. Boletim técnico. São Paulo. 1999.

RAGO, F.; CINCOTTO, M.A. A reologia da pasta de cimento e a influência da cal. I Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassa. Goiânia, 1995.

RATO, V.N.P.M. Influência da Microestrutura Morfológica no Comportamento de Argamassas. Tese de Doutorado em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia / Universidade Nova de Lisboa, 2006.

ROMAGNOLI, M.; GUALTIERI, M. L.; HANUSKOVA, M; RATTAZZI A.; POLIDORO, Costantino. Effect of drying method on the specific surface area of hydrated lime: A statistical approach. Powder Technology, v. 246, p. 504-510, 2013.

SAMPAIO, J, A.; ALMEIDA S. L. M. Calcário e Dolomito. CT2005-132-00 Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. p. 327-350. Rio de Janeiro. 2005.

SÉBAIBI, Y.; DHEILLY, R.M.; QUÉNEUDEEC, M. A study of the viscosity of lime cement paste: influence of the physico-chemical characteristics of lime. Construction and Building Materials, v. 18, p. 653-660. Paris, 2004.

SHIH, S. M.; HO, C. S.; SONG, Y. S.; LIN, J. P., Kinetics of the Reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with CO_2 at Low Temperature, Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 38, p. 1316-1322, 1999.

SILVA, C. O.; NAKAKURA, E. H. A utilização de revestimento em obra de pequeno porte – estudo de caso de argamassa preparada em obra x argamassa industrializada. IV Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassa. Brasília, 2001.

SILVA, N. G.; CAMPITELI, V. C. Influência dos finos e da cal nas propriedades das argamassas. XI Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. Florianópolis, 2006.

SILVA, N.G. Argamassa de revestimento de cimento, cal e areia britada de rocha calcária. Dissertação de Mestrado, UFPR. Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

VAN BALEN, K. Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature. Cement and Concrete Research, v. 35, p. 647–657. 2005.

VARMA, S.; CHEN, P.; UNNIKRISHNAN, G. Gas–liquid reactive crystallization for the synthesis of CaCO_3 nanocrystals. Materials Chemistry and Physics. v. 126, p. 232–236. 2011.

VERHOEF, L. G. W.; VAN ZIJL, G. P. A. G. Re-strengthening of brickwork to reduce crack width, *Advances in Engineering Software*, Vol. 33, Issue 1, p. 49-57, 2002.

WESTERHOLM, M.; LAGERBLAD, B.; SILWEBRAND, J.; FORSSBERG, E. Influence of Fine Aggregate Characteristics on the Rheological Properties of Mortars. *Cement and Concrete Composites*, v. 30, p. 274-282, 2008.

YOSHIDA, A. T.; BARROS, M. M. S. B. Caracterização de argamassa nos estado fresco. Peculiaridades na análise de argamassas industrializadas. I Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassa. Goiânia, 1995.

ANEXOS

Tabela 25: Exigências químicas (NBR 7175, 2003).

Compostos		Limites		
		CH-I	CH-II	CH-III
Anidrido carbônico (CO ₂)	Na fábrica	≤ 5 %	≤ 5 %	≤ 13 %
	No depósito	≤ 7 %	≤ 7 %	≤ 15 %
Óxidos de cálcio e magnésio não-hidratado calculado (CaO+MgO) ¹⁾		≤ 10 %	≤15 %	≤ 15 %
Óxidos totais na base de não-voláteis (CaO _t + MgO _t) ²⁾		≥ 90 %	≥ 88 %	≥ 88 %

¹⁾O teor de óxido de cálcio (CaO) ou óxido de magnésio (MgO) não hidratados deve ser calculado como segue:

a) CaO combinado com CaSO₄ = % SO₃ x 0,70

b) CaO combinado com CaCO₃ = % CO₂ x 1,27

c) água combinada= % perda ao fogo - (% CO₂ + % umidade)

d) CaO hidratado= % água combinada x 3,11

e)CaO não-hidratado..... = % CaO - (a + b + d)

f) MgO hidratado..... = | e | x 0,72

O teor de óxidos não hidratados é expresso por:

Hipóteses	Óxido de cálcio não-hidratado calculado (CaO)	Óxidos de cálcio e magnésio não-hidratado calculado (CaO _t +MgO _t)
e < 0	0 (zero)	% MgO – f
e = 0	0 (zero)	% MgO
e > 0	e	e + %MgO

²⁾O teor de óxidos totais na base de não-voláteis (CaO_{total} + MgO_{total}) deve ser calculado como segue:

$$\%(CaO_{total} + MgO_{total}), base de não voláteis = \frac{(\%CaO_{total} + \%MgO_{total}) \times 100}{100 - \% perda ao fogo}$$

Tabela 26: Exigências físicas (NBR 7175, 2003).

Compostos		Limites		
		CH-I	CH-II	CH-III
Finura (% retida acumulada)	Peneira 0,600 mm	$\leq 0,5 \%$	$\leq 0,5 \%$	$\leq 0,5 \%$
	Peneira 0,075 mm	$\leq 10 \%$	$\leq 15\%$	$\leq 15 \%$
Retenção de água		$\geq 75 \%$	$\geq 75\%$	$\geq 70 \%$
Incorporação de areia		$\geq 3,0$	$\geq 2,5$	$\geq 2,2$
Estabilidade		Ausência de cavidades ou protuberâncias		
Plasticidade		≥ 110	≥ 110	≥ 110

Anexo II – Curvas obtidas por ensaio termogravimétrico.

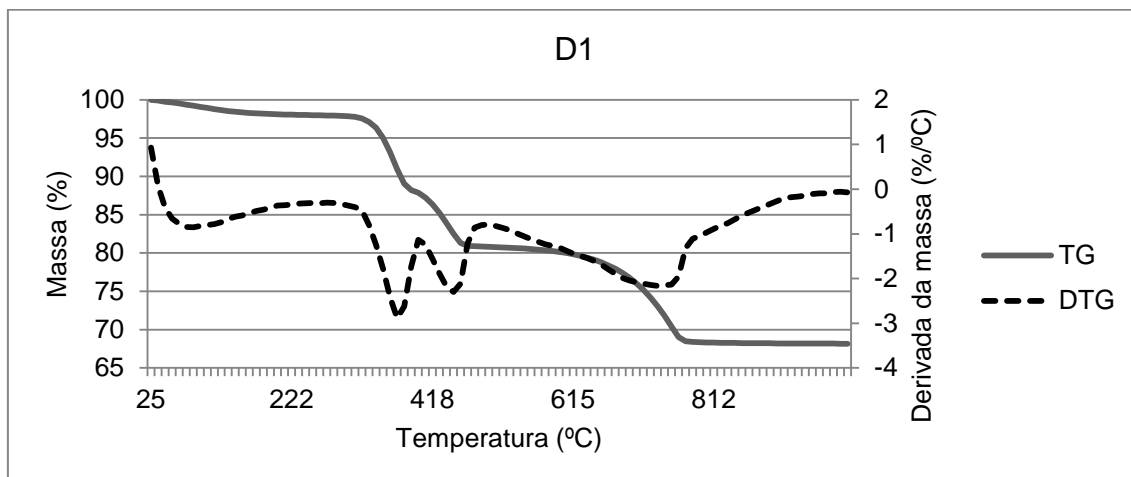


Figura 59 – Curva TG/DTG da cal D1.

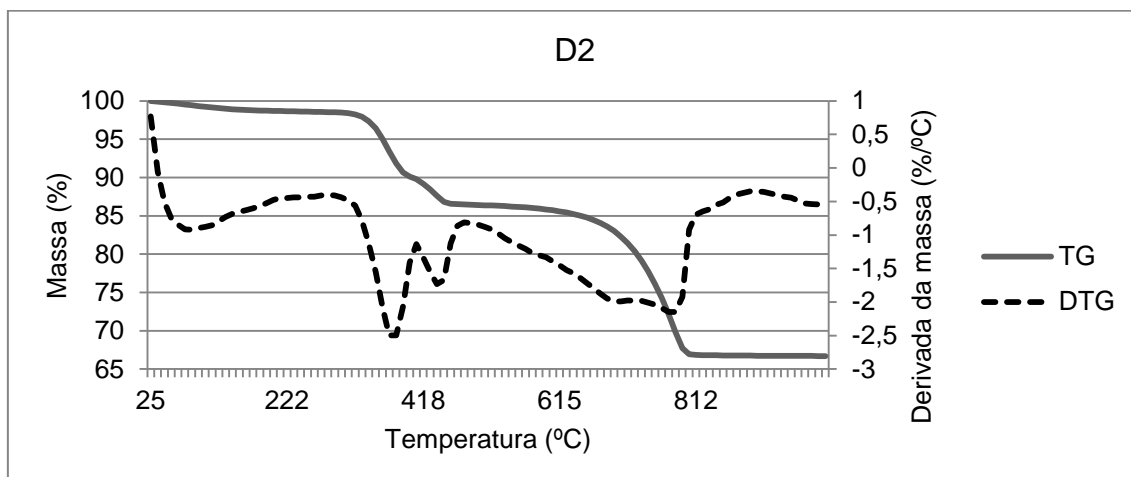


Figura 60 – Curva TG/DTG da cal D2.

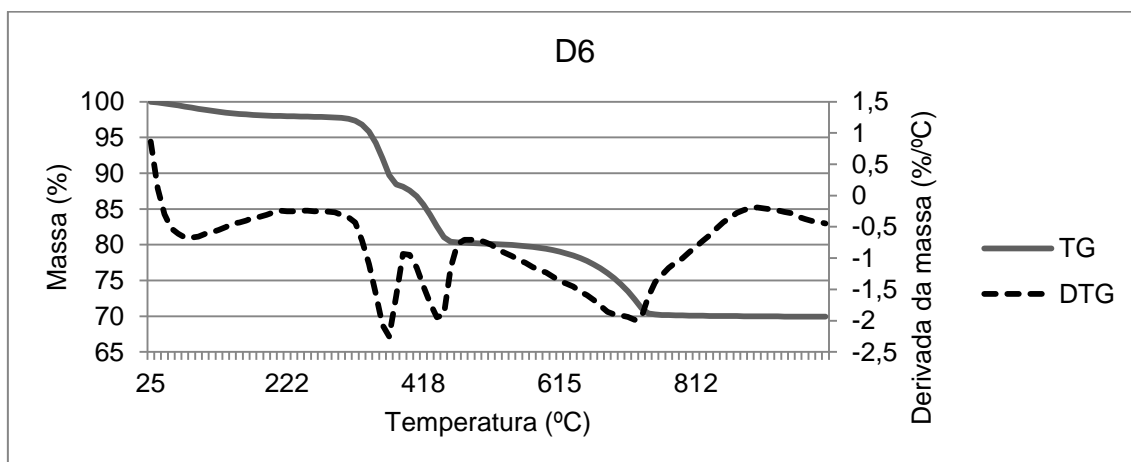


Figura 61 – Curva TG/DTG da cal D6.

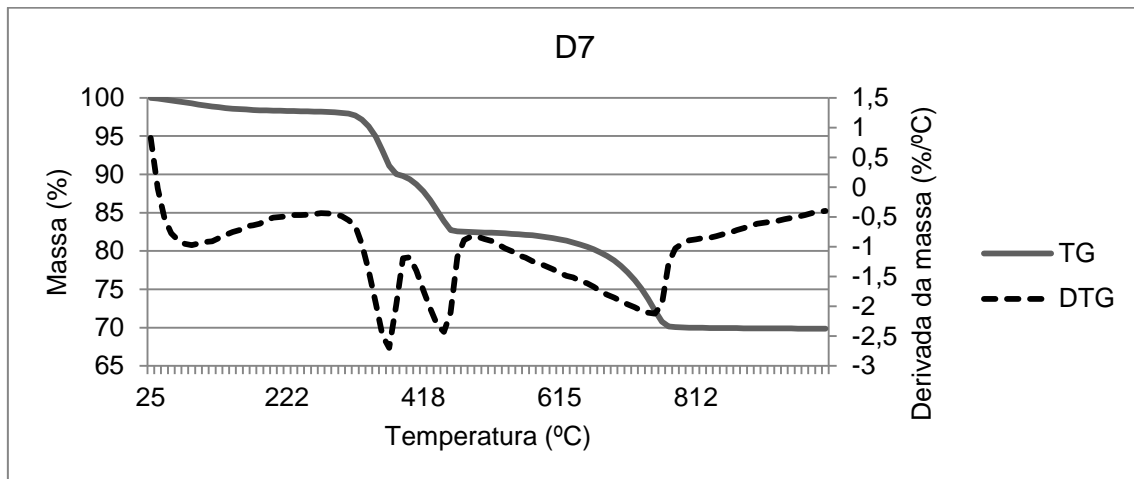


Figura 62 – Curva TG/DTG da cal D7.

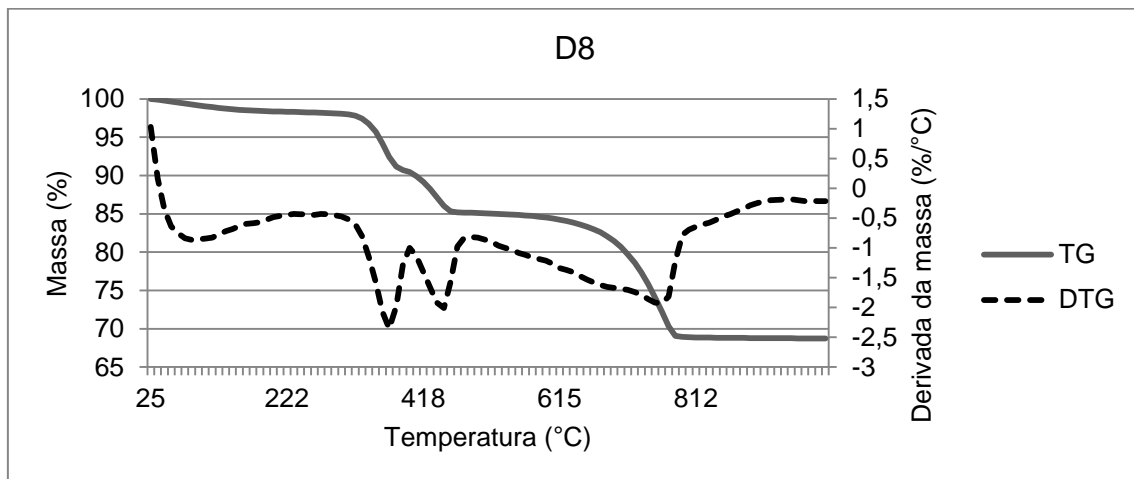


Figura 63 – Curva TG/DTG da cal D8.

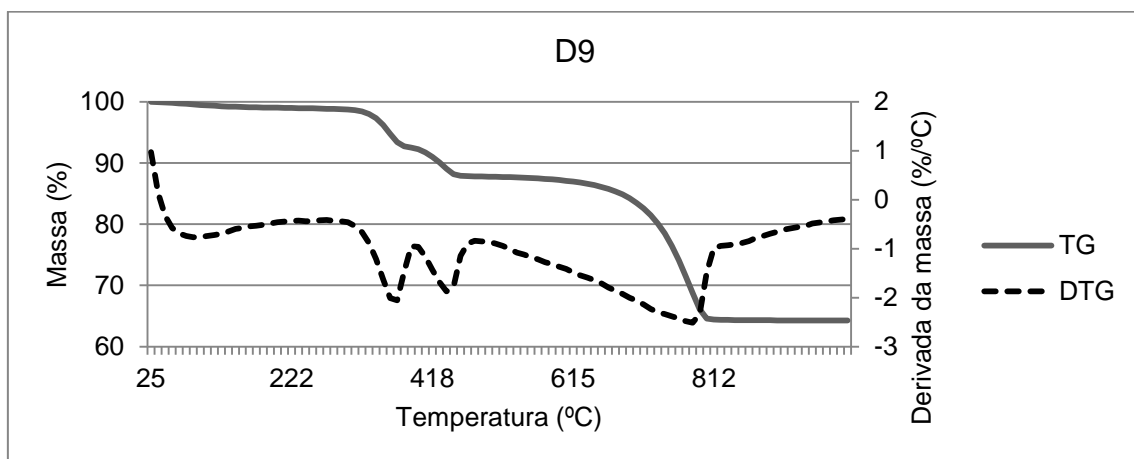


Figura 64 – Curva TG/DTG da cal D9.

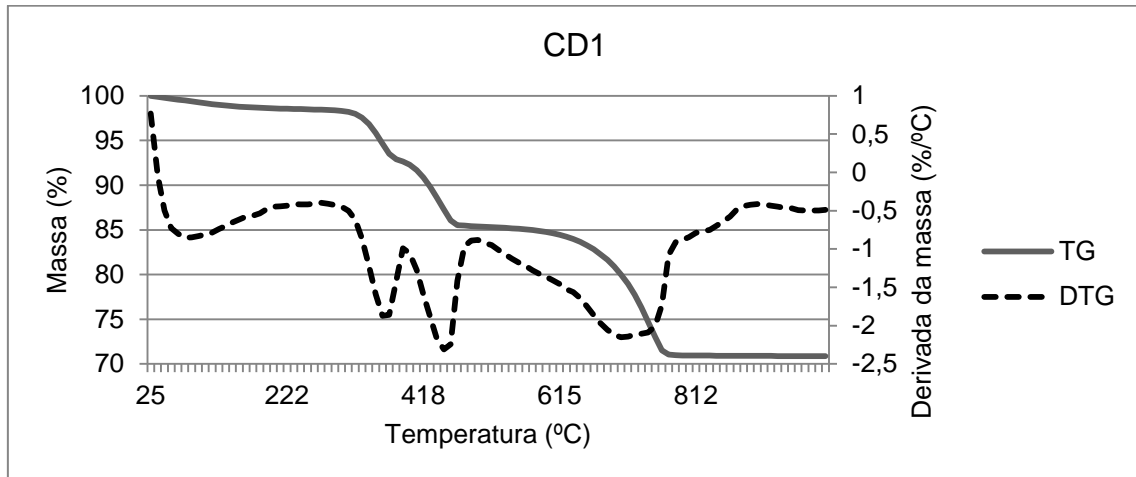


Figura 65 – Curva TG/DTG da cal CD1.

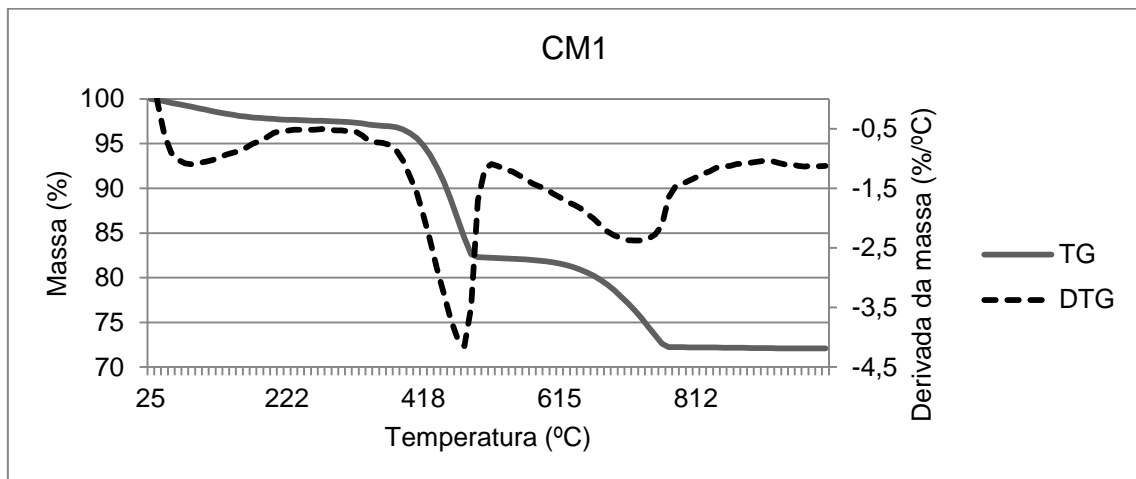


Figura 66 – Curva TG/DTG da cal CM1.

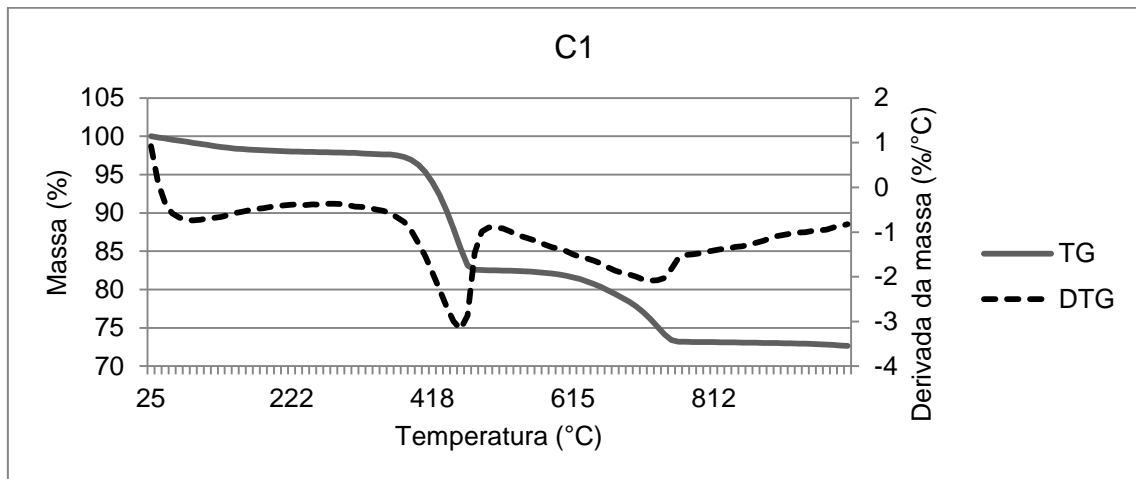


Figura 67 – Curva TG/DTG da cal C1.

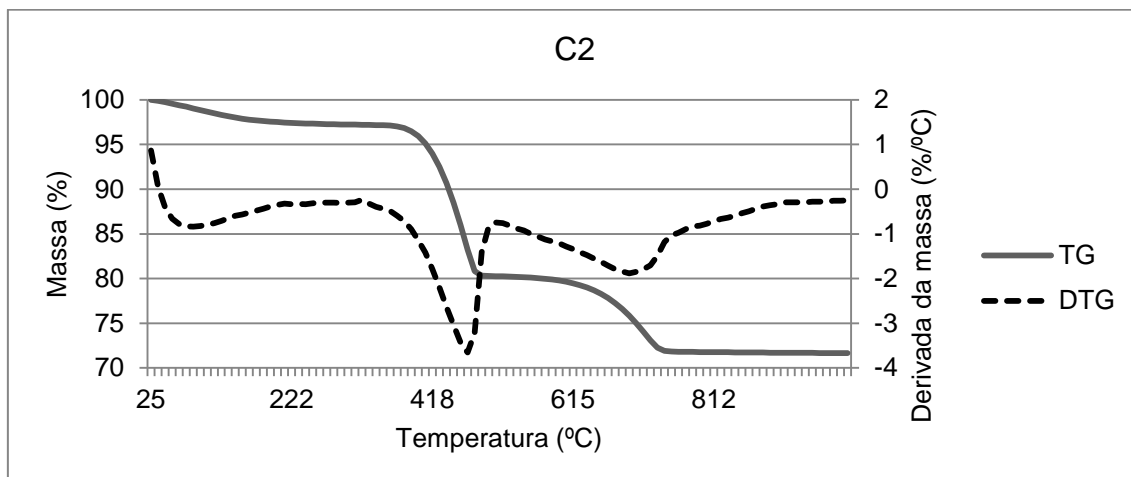


Figura 68 – Curva TG/DTG da cal C2.

Anexo III – Resultado do ensaio Squeeze Flow para pasta com teor fixo água/cal.

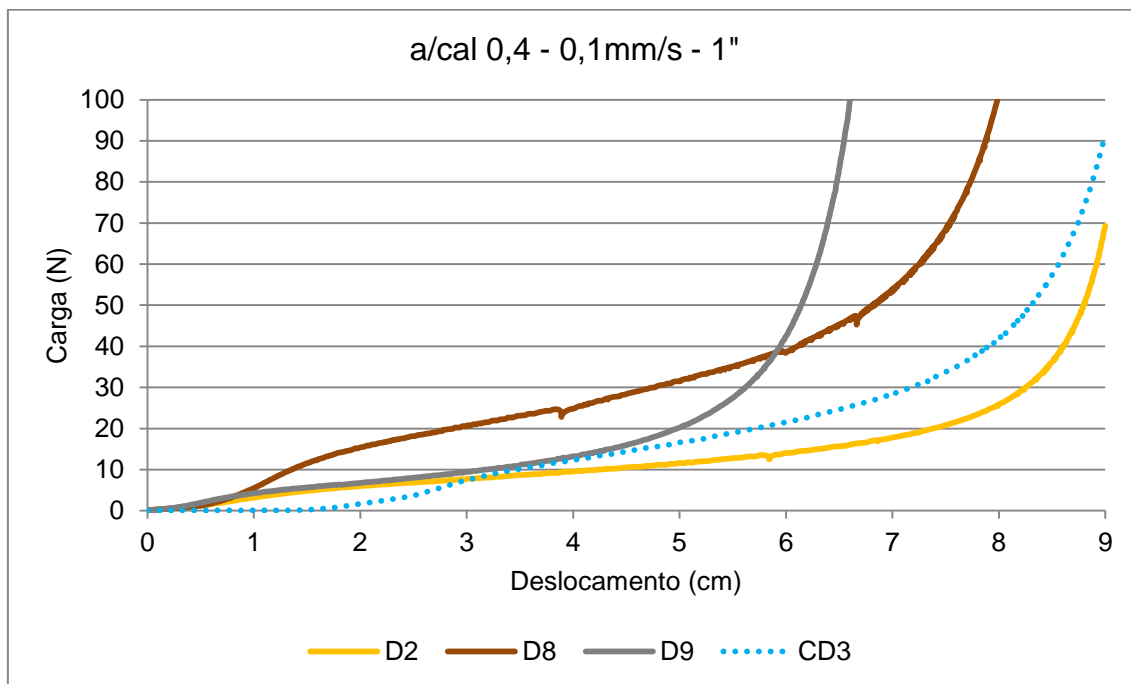


Figura 69 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,4, velocidade 0,1mm/s e punção de 1".

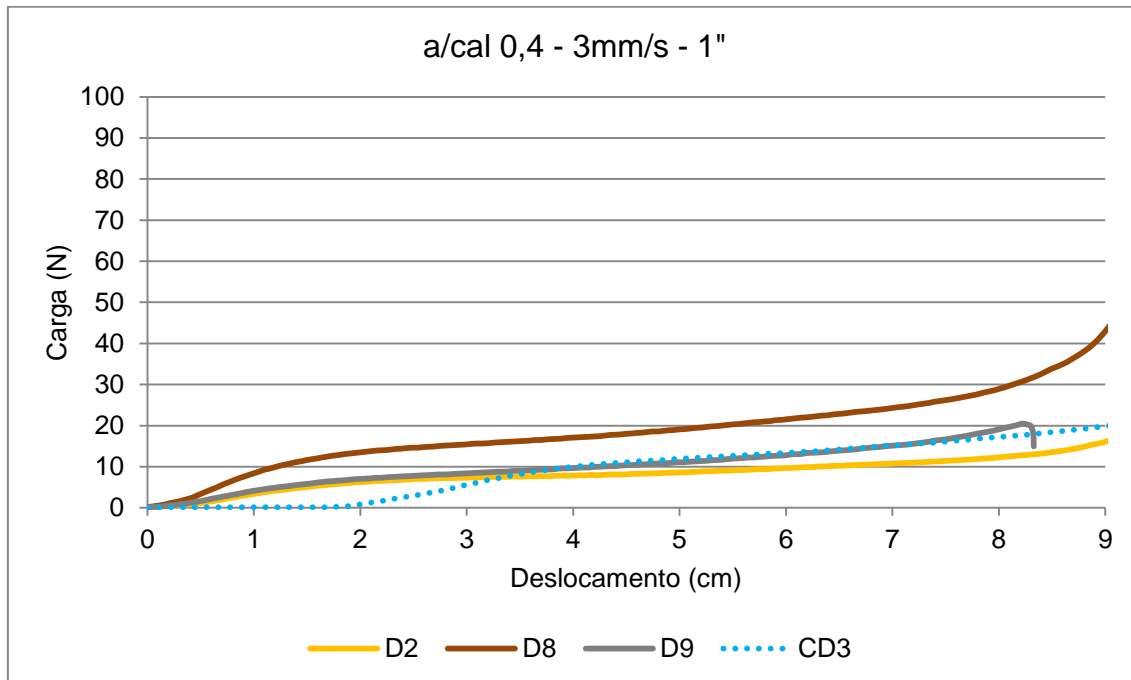


Figura 70 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,4, velocidade 3mm/s e punção de 1".

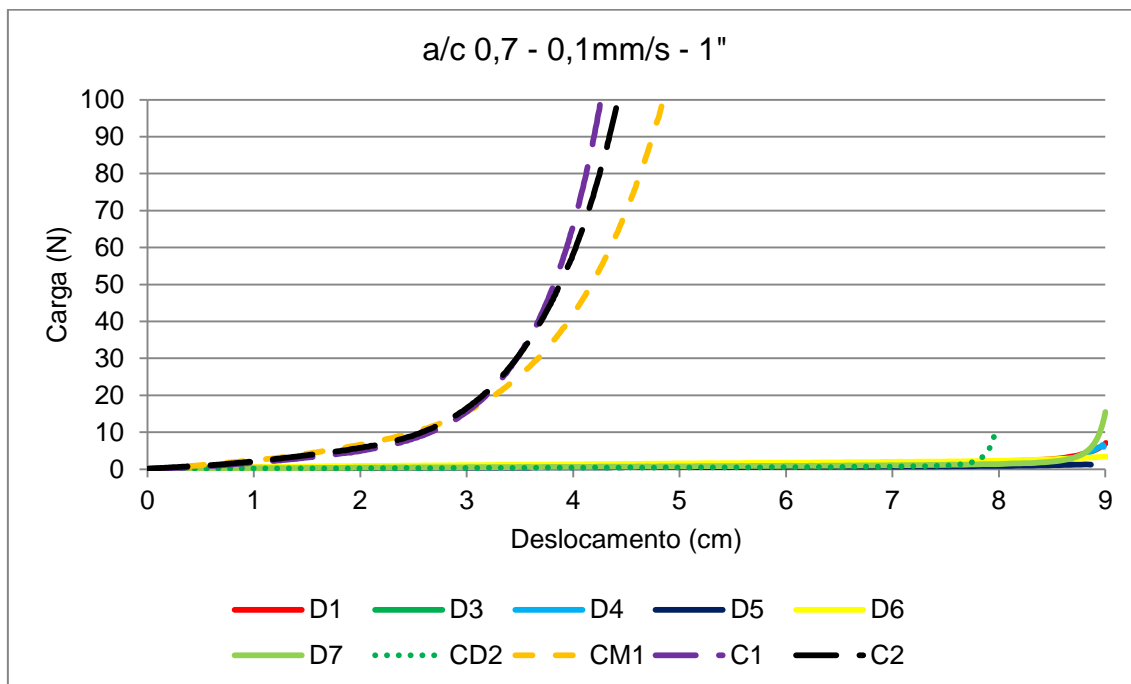


Figura 71 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,7, velocidade 0,1mm/s e punção de 1".

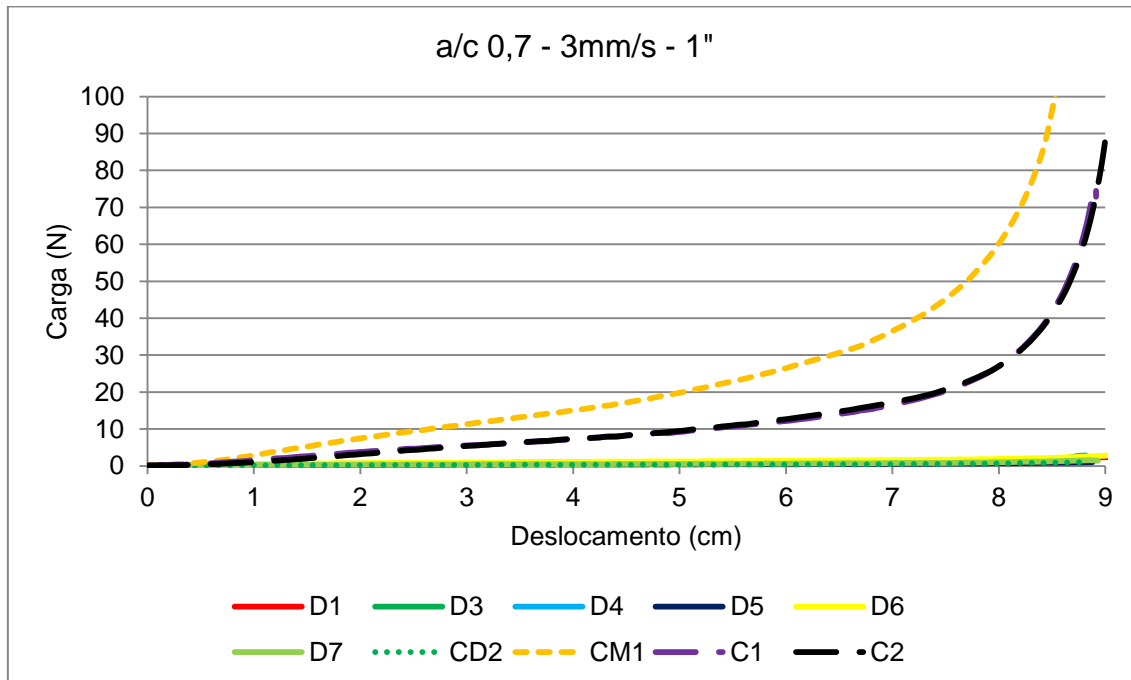


Figura 72 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,7, velocidade 3mm/s e punção de 1".

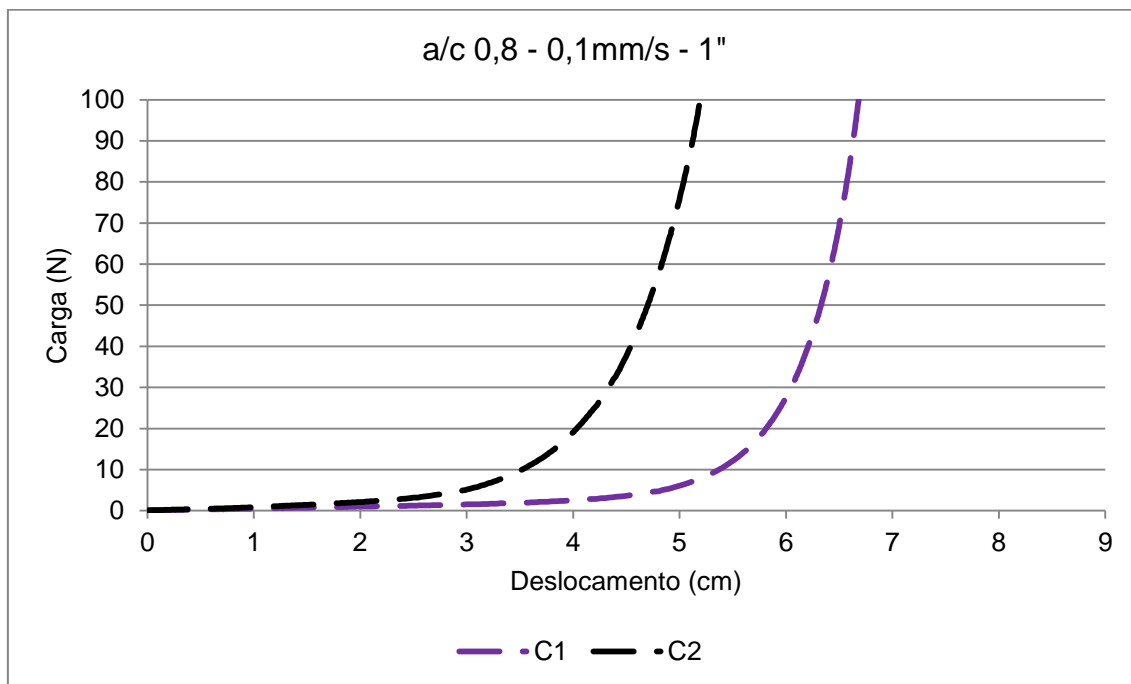


Figura 73 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,8, velocidade 0,1mm/s e punção de 1".

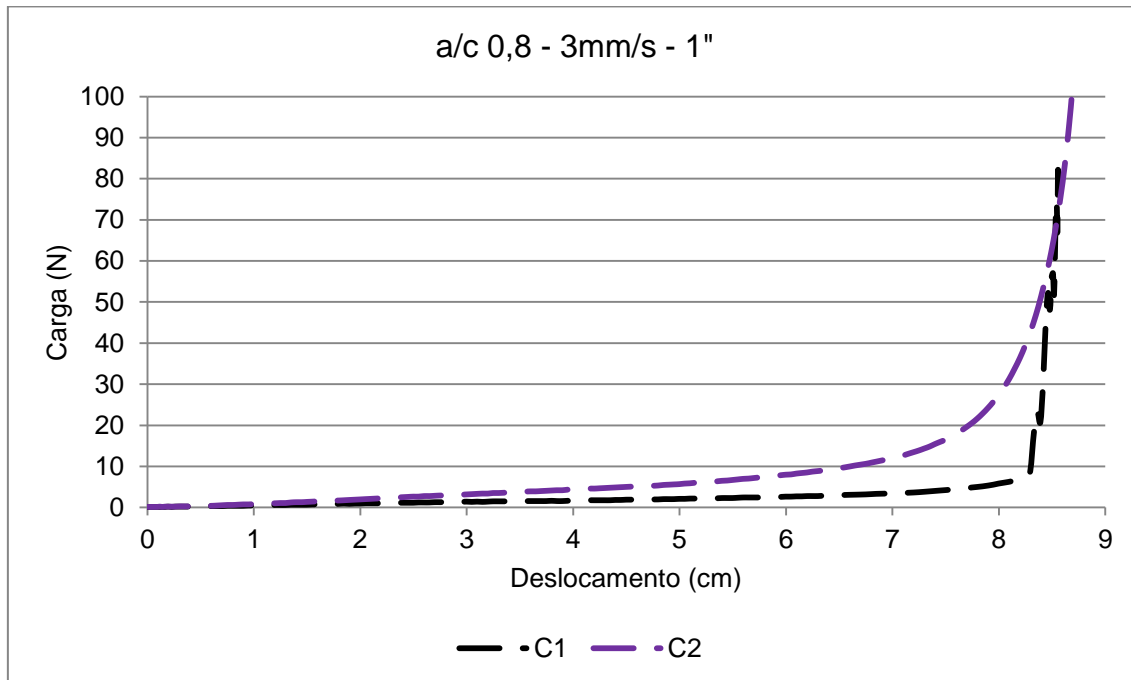


Figura 74 – Resultados do ensaio Squeeze Flow para pasta com água/cal 0,8, velocidade 3mm/s e punção de 1".